CHEMICAL LIBRARY

NOV 13 1929

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und verwandte Teile anderer Wissenschaften

53. und 54. Band

FESTSCHRIFT

RUDOLF WEGSCHEIDER

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE DARGEBRACHT

(Mit 97 Textfiguren, 4 Tafeln und einem Porträt)

Ausgegeben im Oktober 1929

Leipzig 1929
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G., Wien und Leipzig

UNIVERSITY OF MICHIGAN

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und verwandte Teile anderer Wissenschaften

53. und 54. Band

FESTSCHRIFT

RUDOLF WEGSCHEIDER

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE DARGEBRACHT

(Mit 97 Textfiguren, 4 Tafeln und einem Porträt)

Ausgegeben im Oktober 1929

Leipzig 1929
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G., Wien und Leipzig

UNIVERSITY OF MICHIGAN

Chem. Lib.

INHALT

Seite

Lieben F. und **Molnar E.**, Über den oxydativen Abbau einiger physiologisch wichtiger Stoffe nach dem Verfahren von Hehner 1

Walden P., Über das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässerigen Lösungen 14

Moser L., Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse 39

Kohn M. und **Aron A.**, Entbromung gebromter Kresole mit Zinkstaub und Eisessig. (XXXIV. Mitteilung über Bromphenole) 48

Drucker C., Experimentelle Beiträge zur Frage der elektrolytischen Dissoziation 62

Marie C. et **Lejeune G.**, Sur la solubilité de l'éther dans les solutions concentrées de quelques acides minéraux. (Mit 1 Textfigur.) 69

Skaupy F., Korngrenze und Korngröße, ihre Bedeutung für einige wissenschaftliche und technische Fragen. (Mit 1 Tafel.) 73

Pollak J., **Gebauer-Fülnegg E.** und **Blumenstock-Halward E.**, Zur Kenntnis der β-Naphtholdisulfochloride 83

Pollak J. und **Riesz E.**, Über Oxythiophenole II. Zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe. (III. Mitteilung.) 90

Gebauer-Fülnegg E. und **Glückmann A.**, Zur Kenntnis der α-Naphtholsulfosäuren 100

Riesz E. und **Hübsch R.**, Über einige neue Thiazolderivate 111

Kaufler F., Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäure 119

Fürth O. und **Kaunitz H.**, Zur Kenntnis der Oxydation einiger physiologischer Substanzen durch Tierkohle 127

Fröschl N. und **Zellner J.**, Zur Kenntnis der Pilzharze 146

Kailan A., Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 18. Die Einwirkung auf Azetyl- und Benzoylchlorid . . 153

Haas A., Die Ableitung des Boltzmannschen Entropiegesetzes mittels der Vorstellung der Materiewellen. (Mit 1 Textfigur.) 165

Soltys, Dr. A., Über das Josen, einen neuen Kohlenwasserstoff aus steirischen Braunkohlen. (Mit 1 Textfigur.) 175

Soltys, Dr. A., Über drei aus steirischen Braunkohlen extrahierbare Verbindungen 185

Weiß R. und **Reichel J.**, Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. V. Das Dimethylentriphenylkarbinoldiketon 187

Jäger G., Das Geschwindigkeitsgesetz der Gasmolekeln. (Mit 1 Textfigur.) 199

Kremann R., Über die Schmelzflußelektrolyse in ternären Legierungen. (Mit 9 Textfiguren und 1 Tafel.) 203

Müller R., Über das elektromotorische Verhalten der seltenen Erdmetalle und ihrer Amalgame. (I. Mitteilung.) Versuche mit Lanthan. (Mit 3 Textfiguren.) 215

Müller R. und **Schmidt H. J.**, Über das elektromotorische Verhalten der seltenen Erdmetalle und ihrer Amalgame. (II. Mitteilung.) Versuche mit Cer. (Mit 2 Textfiguren.) 224

Rollett A., Untersuchungen über das Breïn aus Manila-Elemiharz 231

Hölzl F., **Meier-Mohar Th.** und **Viditz F.**, Die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure. (Mit 2 Textfiguren.) 237

Pongratz A. und **Griengl F.**, Über Verbrennungswärmen des Perylens und einiger seiner Derivate 256

Lindner J., **Brugger O.**, **Jenkner A.** und **Tschemernigg L.**, Untersuchungen über Tolyl-halogen-phosphine 263

Lindner J. und **Strecker M.**, Untersuchungen über Naphthyl-halogen-phosphine und -phosphinsäuren 274

Dadieu A. und **Kohlrausch K. W. F.**, Studien zum Ramaneffekt. IV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate). (Mit 2 Textfiguren.) 282

a L H

Seite

Hüttig G. F., Über die Additionsverbindungen der Lithiumhalogenide mit Methylalkohol und Äthylalkohol. Ein Beitrag zur Kenntnis der Existenzgebiete innerhalb homologer Reihen komplexer Verbindungen. (Mit 1 Textfigur.) 299

Jantsch G., Alber H. und **Grubitsch H.**, Über die Halogenide des Europiums 305

Emich F., Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten. (II. Mitteilung). (Mit 18 Textfiguren und 2 Tafeln.) 312

Zinke A. und **Kolmayr H.**, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXVI. Mitteilung.) 361

Musil A., Über die Verseifung von Methylazetat mit Alkalikarbonaten. (Mit 7 Textfiguren.) 367

Klemenc A. und **Hayek E.**, Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure 407

Klemenc A. und **Spitzer-Neumann E.**, Die Löslichkeit von Stickoxyd in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol. (Mit 1 Textfigur.) . . 413

Müller A. und **Wachs H.**, Synthese des α-Äthylpyrrolidins 420

Mosettig E. und **Jovanović L.**, Über die Einwirkung von Diazo-methan auf aromatische Ketone 427

Fuchs K., Über schwefelhaltige, alkaliorganische Verbindungen 438

Groß Ph., Zur Theorie der Salzwirkung 445

Späth E. und **Schmidt O.**, Die Konstitution des Pseudo-Baptisins 454

Seka R., Schreckental G. und **Heilperin P. St.**, Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthrakumarin-Synthesen. II. 471

Zerner E. und **Goldhammer H.**, Über den Diphenyloxyazetaldehyd 485

Mayr C. und **Burger G.**, Die potentiometrische Titration von Merkuroion mit Ammonoxalat und ihre Anwendung auf die Bestimmung von Chromat. (Mit 1 Textfigur.) 493

Schmid L. und **Zacherl M. K.**, Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak. (Mit 1 Textfigur.) 498

Feigl F. und **Bondi A.**, Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (II) 508

Sachs G. und **Fürst K.**, Zur Kenntnis des merkurierten Nitrobenzols 550

Wessely F. und **Sturm K.**, Die Konstitution des Phlorrhizins 554

Skrabal A. und **Zahorka A.**, Die Wasserverseifung des Äthylazetats . . . 562

Franke A., Über „Ringverengerung" bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen 577

Dworzak R. und **Prodinger W.**, Über Bromierungsprodukte des Isobutyraldehyds 583

Hecht F. und **Reich-Rohrwig W.**, Über die Bestimmung von Uran und Thorium mittels 8-Oxychinolins 596

Sigmund F., Über die katalytische Wirkung von „Platinmohr" und „Platinoxyd" bei der Hydrierung 607

Faltis F. und **Kloiber F.**, Abkömmlinge der Hemipinsäure 620

Philippi E., Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe. XIII. Nomenklatur, Strukturfragen 638

Hernler F. und **Schnürch K.**, Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe. XIV. Das Pentazenchinon-6, 13 643

Hernler F. und **Sommer O.**, Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe. XV. Das 6, 13-Dioxypentazendichinon-5, 7, 12, 14 646

Hernler F. und **Bruns T.**, Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe. XVI. Pentazendichinon-5, 7, 12, 14-disulfosäure und Tetraoxypentazendichinon-5, 7, 12, 14 651

Machek G., Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe. XVII. Dinitro-, Diamino- und Dioxyderivate des Pentazendichinons-5, 7, 12, 14 659

Hernler F., Über Oxydationsprodukte der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 668

Brunner K. und **Moser H.**, Über eine auffällige Bildung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons 682

Suida H. und **Titsch H.**, Über Azetylholz, über die Bindung der Inkrusten und über einen neuen Weg zur Trennung der Holzbestandteile 637

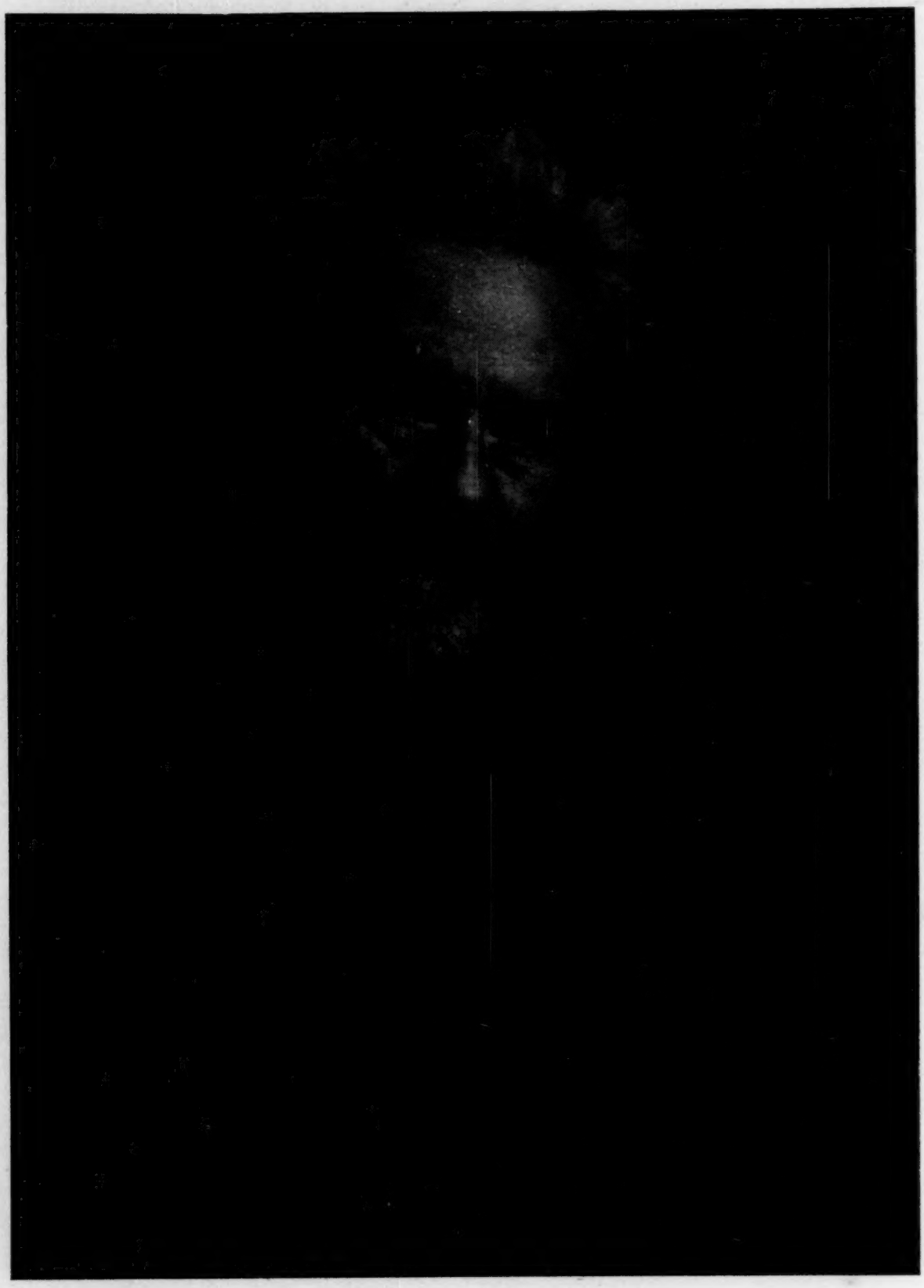
	Seite
Müller W. J. und **Konopicky K.**, Über den motoelektrischen Effekt. (Mit 6 Textfiguren.)	707
Meyer H. und **Bernhauer K.**, Über die Alkylierung aromatischer Verbindungen	721
Skita A. und **Kell F.**, Über die Bildung tertiärer Amine bei der Reduktion von Nitrilen und von Karbonylverbindungen in basischer Lösung	753
Dunkel M. und **Mark H.**, Über Anomalien im Gebiet der verdünnten Adsorption. (Mit 5 Textfiguren.)	764
Moles E. und **Batuecas T.**, Die Masse des normalen Liters von Ammoniak	779
Stock A. und **Zimmermann W.**, Dampfdrucke des Quecksilbers und einiger Quecksilberverbindungen bei niedrigen Temperaturen	786
Wagner-Jauregg Th., Zur Kenntnis der Razemisierung. I. Über Razemisierung halogensubstituierter Ester. (Mit 1 Texfigur.)	791
Billiter J., Über die Methoden zur Bestimmung absoluter Potentiale	813
Halpern O., Notiz über die Phasentheorie in der Thermionik	822
Müller E. und **Loerpabel W.**, Die katalytische Zersetzung wässeriger Lösungen von Ameisensäure durch die Platinmetalle. IV. (Mit 7 Textfiguren.)	825
Samec M., Sulfurylierung der Stärke	852
Abel E. und **Neusser E**, Über den Dampfdruck der salpetrigen Säure. (Mit 2 Textfiguren.)	855
Redlich O., Über den Molekularzustand des Wassers. (Mit 5 Textfiguren.)	874
Böck F. und **Lock G.**, Über die Bestimmung von Hydrochinon und Brenzkatechin neben Resorzin und einigen anderen Phenolen. (I. Mitteilung.)	888
Beaucourt K., Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. I. Über die Boswellinsäure aus Olibanum (Weihrauchharz)	897
Pollak F., Die Kinetik der Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure	914
Schwarz K., Über eine einfache Mikromolgewichtsbestimmung. (Mit 1 Textfig.)	926
Koller G. und **Krakauer E.**, Über die Konstitution der Cetrarsäure	931
Koller G. und **Strang E.**, Über einige Derivate des 6, 7-Benzo-1, 8-naphthyridins	952
Leithe W., Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen. IV. Die Drehung einiger synthetischer Isochinolinderivate	956
Holter H. und **Bretschneider H.**, Untersuchung über die Bildungsmöglichkeit von Tetrazomethan, CN_4	963
Burger G., Über die Alkalienbestimmung in Mineralien mit Hilfe des Interferometers. (Mit 1 Textfigur.)	985
Friedrich A. und **Salzberger A.**, Zur Kenntnis des Lignins (V. Mitteilung.) Über den Zusammenhang von Lignin und Harz	989
Mache H., Über die spezifische Wärme auf den Linien gleicher innerer Energie und gleichen Wärmeinhaltes. (Mit 3 Textfiguren.)	1002
Thiel A., Über Alkaliempfindlichkeit und Alkalifestigkeit bei Phthaleinen und Sulfonphthaleinen	1008
Euler H. v. und **Jansson B.**, Katalytische Hydroperoxyd-Spaltungen durch Metallverbindungen	1014
Bredig G., **Carter S. R.** und **Enderli M.**, Über das Gleichgewicht der Kohlendioxyd-Abspaltung aus Ameisensäure und ihr Potential	1023
Neuberg C. und **Scheuer M.**, Nachweis und Isolierung des biochemisch gebildeten Methylglyoxals als Dioxim	1031
Berl E. und **Saenger H. H.**, Über das System N_2O_5—HNO_3. (Mit 15 Textfiguren.)	1036

AUTORENVERZEICHNIS

(Wo nichts vermerkt, ist Wien der Wohnsitz)

	Seite
Abel E.	855
Alber H. (Graz)	305
Aron A.	48
Batuecas T. (Madrid)	779
Beaucourt K.	897
Berl E. (Darmstadt)	1036
Bernhauer K. (Prag)	721
Billiter J.	813
Blumenstock-Halward E.	83
Böck F.	888
Bondi A.	508
Bredig G. (Karlsruhe)	1023
Bretschneider H.	963
Brugger O. (Innsbruck)	263
Brunner K. (Innsbruck)	682
Bruns T. (Innsbruck)	651
Burger G.	493, 985
Carter S. R. (Karlsruhe)	1023
Dadieu A. (Graz)	282
Drucker C. (Leipzig)	62
Dunkel M. (Ludwigshafen)	764
Dworzak R.	588
Emich F. (Graz)	312
Enderli M. (Karlsruhe)	1023
Euler H. v. (Stockholm)	1014
Faltis F.	620
Feigl F.	508
Franke A.	577
Friedrich A.	989
Fröschl N.	146
Fuchs K.	438
Fürst K.	550
Fürth O.	127
Gebauer-Fülnegg E.	83, 100
Glückmann A.	100
Goldhammer H.	485
Griengl F. (Graz)	256
Groß Ph.	445
Grubitsch H. (Graz)	305
Haas A.	165
Halpern O.	822
Hayek E.	407
Hecht F.	596
Heilperin P. St.	471
Hernler F. (Innsbruck)	643, 646, 651, 668
Holter H.	963
Hölzl F. (Graz)	237
Hübsch R.	111
Hüttig G. F. (Prag)	299
Jäger G.	199
Jansson B. (Stockholm)	1014
Jantsch G. (Graz)	305
Jenkner A. (Innsbruck)	263
Jovanović L.	427
Kailan A.	153
Kaufler F. (München)	119
Kaunitz H.	127
Keil F. (Hannover)	753
Klemenc A.	407, 413
Kloiber F.	620
Kohlrausch K. W. F. (Graz)	282
Kohn M.	48
Koller G.	931, 952
Kolmayr H. (Graz)	361
Konopicky K.	707
Krakauer E.	931
Kremann R. (Graz)	203
Leithe W.	956
Lejeune G. (Paris)	69
Lieben F.	1
Lindner J. (Innsbruck)	263, 274
Lock G.	888
Loerpabel W. (Dresden)	825

	Seite
Mache H.	1002
Machek G. (Innsbruck)	659
Marie C. (Paris)	69
Mark H. (Ludwigshafen)	764
Mayr C.	493
Meier-Mohar Th. (Graz)	237
Meyer H. (Prag)	721
Moles E. (Madrid)	779
Molnar E.	1
Moser H. (Innsbruck)	682
Moser L.	39
Mosettig E.	427
Müller A. (Graz)	420
Müller E. (Dresden)	825
Müller R. (Graz)	215, 224
Müller W. J.	707
Musil A. (Graz)	367
Neuberg C. (Berlin)	1031
Neusser E.	855
Philippi E. (Innsbruck)	638
Pollak F.	914
Pollak J.	83, 90
Pongratz A. (Graz)	256
Prodinger W.	588
Redlich O.	874
Reich-Rohrwig W.	596
Reichel J.	187
Riesz E.	90, 111
Rollett A. (Graz)	231
Sachs G.	550
Salzberger A.	989
Samec M. (Laibach)	852
Saenger H. H. (Darmstadt)	1036
Scheuer M. (Berlin)	1031
Schmid L.	498
Schmidt H. J. (Graz)	224
Schmidt O.	454
Schnürl K. (Innsbruck)	643
Schreckental G.	471
Schwarz K.	926
Seka R. (Graz)	471
Sigmund F.	607
Skaupy F. (Berlin)	73
Skita A. (Hannover)	753
Skrabal A. (Graz)	562
Soltys A. (Graz)	175, 185
Sommer O. (Innsbruck)	646
Späth E.	454
Spitzer-Neumann E.	413
Stock A. (Karlsruhe)	786
Strang E.	952
Strecker M. (Innsbruck)	274
Sturm K.	554
Suida H.	687
Viditz F. (Graz)	237
Wachs H.	420
Wagner-Jauregg Th. (Zürich)	791
Walden E. (Rostock)	14
Weiß R.	187
Wessely F.	554
Zacherl M.	498
Zahorka A. (Graz)	562
Zellner J.	146
Zerner E.	485
Zimmermann W. (Karlsruhe)	786
Zinke A. (Graz)	361



RUDOLF WEGSCHEIDER

ZU SEINEM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE

Hochwertung sucht Gelegenheit, Ausdruck zu finden. Die Chemiker Österreichs waren ungeduldig, Rudolf Wegscheider schon zu seinem sechzigsten Geburtstage zu begrüßen[1], still und anspruchslos, wie sie es diesem stillen und anspruchslosen Manne schuldig zu sein glaubten. Sie ließen das Lebensbild dieses seltenen Mannes vor sich abrollen und ehrten sich, indem sie sich seiner dankbar und gedankenvoll erinnerten. Das Lebensbild dieses seltenen Mannes! Worin liegt dieser Seltenheitsadel? Etwa ausschließlich in der wissenschaftlichen Leistung? Wir werden staunend deren Tiefe und Breite uns zu gewärtigen haben, um ihr voll gerecht zu werden, aber Leistung allein ist solchem Adel kaum notwendig, geschweige denn hinreichend. In der Gediegenheit des Wortes? Man wird im weiten großen Bereiche unseres Fachschrifttums nichts finden, was Wegscheiders Wort an Wahrheit und Klarheit überlegen wäre, aber Wahrheit und Klarheit sind der Wissenschaftlichkeit Voraussetzung, nicht Adelsschild. Oder in dem außerordentlichen Fachwissen des Jubilars? Es wird nicht viele Fachgenossen geben, die sich diesbezüglich mit ihm messen können, aber was hat Wissen zu schaffen mit Adeligkeit? Oder ist es Wegscheiders hehre Auffassung von Pflicht und Recht, die diesen Titel bedingt? Gewiß, solche Auffassung adelt, aber das allein und alles andere zusammen kann noch immer nicht jenes Maß der inneren Vornehmheit auffüllen, das Wegscheider mit sich und in sich trägt, unbewußt, sein Wesen nie und niemandem aufdrängend, es im Gegenteil in absichtsloser Selbstverständlichkeit scheu verhüllend und verbergend. Nein, in ihre Summanden läßt sich solche Wesensart nicht zerpflücken, soll nicht zerpflückt werden, weil nicht entblättert werden darf, was der Entblätterung so ganz und gar abgeneigt ist. Rudolf Wegscheider ist eine Persönlichkeit, und diese ist es,

[1] Österr. Chem. Ztg. 22, 1919, S. 156.

die wir österreichische Chemiker, wie zu seinem sechzigsten, so nun zu seinem siebzigsten Geburtstage verehrungsvoll begrüßen. Persönlichkeiten sind selten und nicht darnach geschaffen, populär zu sein. Man muß sie kennen, um sie ganz zu werten. Und weil wir Österreicher Wegscheider kennen, dürfen wir es sein, die ihn an dieser bedeutungsvollen Stelle, wo Wissenschaft das Wort führt, vor allem und vor allen anderen grüßen. So gilt denn der erste Gruß dem österreichischen Gelehrten, entboten von Österreichern, die in ihrem verkleinerten Vaterlande für Österreichs vornehm-stille Tradition und für Österreichs heimisch-liebe Eigenart doppelt empfänglich und empfindlich sind. Die Fachwelt entbietet ihren Gruß nach Fachesart, unbeengt von Grenzen und Pfählen, in und mit diesem Jubelband.

Mit seinen Altersgenossen teilt Rudolf Wegscheider das Schicksal, in eine Epoche hineingestellt worden zu sein, die kaum ihresgleichen hat in der Geschichte der Chemie, in die Epoche ihrer Rationalisierung. Unfruchtbar zu untersuchen, ob die Zeit den Menschen formt oder der Mensch sich seiner Zeit anpaßt; zweifellos, daß Wegscheider seiner Zeit in wundervoller Weise gerecht geworden ist. Er hat viel und vieles von seiner Zeit empfangen, viel und vieles seiner Zeit geschenkt; und wie seit einem halben Jahrhundert, so ist er auch heute als Siebziger der unvermindert Empfangende und Gebende: jugendlich empfangend alles Große, Schöne und Neue, was unsere Wissenschaft in allen ihren Verästelungen zutage bringt, und das war auf keiner Entwicklungsstufe der Chemie Reicheres und Tieferes als in den letzten Jahrzehnten, — gereift gebend, was ein klarer, scharfer, eindringlicher Verstand aus dem Empfangenen schafft und formt und bildet, und in keinem Lebensabschnitt seit seinem Eintritt in das wissenschaftliche Leben war diese Schaffenskurve in ihrer Stetigkeit unterbrochen, in ihrem Anstieg abgeflacht.

Nicht ein Denkmal soll Wegscheider hier gesetzt werden, dem frohgemut unter uns Tätigen, dem Unermüdlichen, Rastlosen, dem so ganz und gar nicht Greisenhaften. Aber wenn versucht werden soll, den Platz ausfindig zu machen, wo dereinst die Geschichte der Chemie, diese strengste und gerechteste Richterin, ihm ein Denkmal setzen wird, so wird es dort sein, wo die Meinungen durcheinanderfluten, wo Mode — denn auch Wissenschaft kleidet sich nach Mode — auffällig zu werden beginnt, wo es Unklares zu klären, Hypothetisches von Gesichertem zu scheiden, Edelgehalt von Schlacke zu sondern gilt, wo Kritik

sich aufzurichten hat, nicht die negative, ätzende, zerstörende, sondern die grundlegende, aufbauende, entscheidende. Im ganzen weiten Umkreise sehe ich kaum einen, der es ihm in dieser großen, feinen und ach, so nötigen Kunst gleichtäte, ihm, dem Lessing unserer Wissenschaft.

In Wegscheiders Studienjahre fällt die einzigartige Blüte der organischen Chemie, in seine erste Forscherzeit das große Werden der physikalischen Chemie, in sein Mannesalter die durch letztere eingeleitete Hochentwicklung der anorganischen Chemie. Wegscheider war der Mann, alle diese Richtungen gedankenvoll in sich aufzunehmen und in den breiten Strom eigener — klassischer — Forschung zu lenken. Er war einer der ersten, die dies taten, und er ist heute einer der letzten, die alle diese Wissenszweige voll zu übersehen noch imstande sind. Und da er nicht darnach geartet ist, einer einmal gefaßten Neigung je untreu zu werden, so finden wir seine große, reiche Lebensarbeit, ungleich der Regel, nicht einer einzigen festgewurzelten Richtung zugewandt, sondern bunt durchsetzt und durchwirkt von allen Fäden chemischen Denkens.

Langer Jahre redlich Streben,
stets geforscht und stets gegründet,
nie geschlossen, oft geründet,
Ältestes bewahrt in Treue,
freundlich aufgefaßtes Neue,
heitern Sinn und reine Zwecke, —

spiegelt sich in dieser Goetheschen Lebensweisheit nicht in der Tat Wegscheiders Wesen wieder, gewohnt, die Tradition liebevoll zu betreuen, ohne sich ihr irgendwie zu unterwerfen, das Neue vorurteilsfrei zu wägen, ohne seinem verlockenden Zauber unbedacht zu verfallen? Und so ist es vielleicht das Bezeichnendste für den Umfang seiner wissenschaftlichen Tätigkeit, daß deren Herold ebensowohl ein Organiker als ein Physikochemiker als ein Anorganiker sein könnte oder eigentlich — bei sachgemäßer Zuordnung — nur der sein sollte, der das eine wie das andere ist; aber wer mag dann hier das Wort nehmen, wo doch Wegscheider das Wort in diesem Falle verwehrt ist!

Nicht ein Schiffskatalog der Arbeiten soll hier folgen; sind doch diese zum Gutteil niedergelegt in den Sitzungsberichten der Akademie, denen dieser Jubelband zugehört; und hat sich doch

der Unterzeichnete bemüht, gelegentlich Wegscheiders sechzigsten Geburtstages in großen Zügen die literarischen Leitlinien aufzuzeigen[2], die dieses Forscherwirken kennzeichnet und auszeichnet. Das Dezennium, das seither verstrichen ist, hat den Arbeitsumfang und die Arbeitslust des nur kalendarisch Alternden in keiner Weise zu mindern vermocht. Einige dreißig Publikationen — wenn ich richtig gezählt habe — füllen diesen Zeitabschnitt. Aber nicht die Zahl ist maßgeblich, sondern der Gehalt: da wird Entscheidendes beigetragen zur chemischen Kinetik[3], an deren Grundbau und Ausbau Wegscheider so wesentlich beteiligt ist; sein Interesse wendet sich vielfach den photochemischen Reaktionen zu, und was seine jüngste, große, gedankenreiche Arbeit[4] enthält, wird richtunggebend bleiben; da wird erneut die Phasenregel kritisch behandelt[5], in der chemischen Thermodynamik Begriffliches scharf umrissen[6], zu einer vielerörterten Zustandsgleichung Stellung genommen[7]; dabei kommt weder seine erste Liebe, die präparative organische Chemie[8], zu

[2] l. c.

[3] „Über den Ablauf von Simultanreaktionen." Z. Elektrochem. *28*, 1922, S. 99. „Beiträge zur photochemischen Kinetik." Z. physikal. Chem. *103*, 1922, S. 273. „Bemerkungen zu der Abhandlung von Friedrich Thiersch: Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen." Z. physikal. Chem. *113*, 1924, S. 55. „Zur photochemischen Kinetik. Antwort an J. Plotnikow." Rec. trav. chim. Pays-Bas *44*, 1925, S. 1118. „Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzalhyds." Monatsh. Chem. *52*, 1929, S. 68, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, 1929, S. 236.

[4] „Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung." Monatsh. Chem. *51*, 1929, S. 235, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, 1929, S. 33.

[5] „Begriff der chemischen Elemente und über Atomgewichtstabellen." Z. physikal. Chem. *93*, 1919, S. 380. „Über unabhängige Bestandteile und univariante Systeme." Z. anorg. u. allg. Chem. *159*, 1927, S. 161. „Über den Begriff des vollständigen heterogenen Gleichgewichtes." Z. physikal. Chem. *130*, 1927, S. 44. „Der Stoffbegriff und die Phasenregel." Z. anorg u. allg. Chem. *168*, 1927, S. 33.

[6] „Über einige Formeln der Thermodynamik" Z. physikal. Chem. *94*, 1920, 739. „Zur Endlichkeit des Ausdruckes $\int_0^T \frac{c'}{T}\,dT$. Erwiderung auf May." Z. physikal. Chem. *95*, 1920, S. 435. „Über das Maß der chemischen Affinität." Z. physikal. Chem. *106*, 1923, S. 18. „Über die größte gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz, insbesondere in galvanischen Elementen." Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 317, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *132*, 1923, S. 317.

[7] „Zur Kenntnis der Zustandsgleichung von A. Wohl." Z. physikal. Chem. *99*, 1921, S. 361. „Über kritische Isothermen und die Zustandsgleichung von A. Wohl." Z. physikal. Chem. *135*, 1923, S. 362.

[8] Der Azetylabkömmling der β-Indoxylzimtsäure." Ber. D. ch. G. *52*, 1919, S. 1705. Mit H. Schreiner: „Über Isoamylsulfoniumverbindungen." Monatsh. Chem. *40*, 1919, S. 325, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *128*, 1919, S. 325. J. Taub: „Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren, XXXI. Abhandlung: Über die Veresterung des 4-Methylaminoisophthalsäure." Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 139, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *129*, 1920, S. 139. Ph. Axer: XXXII. Abhandlung: „Über 4-Nitroisophthalsäure und die Reduktion ihrer Estersäuren zu 4-Aminoisophthalestersäuren." Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 153.

kurz, noch die klassische physikalische Chemie in ihren Beziehungen sei es zu anorganischen [9], sei es zu organischen Systemen [10], noch ihr neuzeitiger quantengemäßer Ausbau [11].

So sehen wir Wegscheider die Schwelle seines achten Lebensjahrzehnts überschreiten, unbelastet von der Last der Jahre, unbeschwert von der Schwere der Zeit, unbeirrt von Tagesströmungen, wissenschaftlich und persönlich ein Edelmann von unnachahmlichem Zuschnitt, ein unermüdlicher Streiter für Recht und Rechtes, allem Menschlichen zugewandt und daher alles Menschliche verstehend, von jener wahren Güte, die nie und nirgends zur Schwäche wird, getragen von einem Verantwortlichkeitsgefühl, das sich in jedem seiner Worte, in jeder seiner Schriften, in jeder seiner Betätigungen zu tiefst einzeichnet. Wo Wegscheider ist, da ist Würde, nicht verlangte, vielmehr weit abgewehrte, ihm aber unwillkürlich gebotene, ihm von Herzen entgegengebrachte. Möge solche Würde uns noch auf lange hinaus erhalten bleiben!

E. Abel.

---

bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, S. 153. XXXIII. Abhandlung: „Über die Veresterung der Aminodikarbonsäuren." Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 167, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, 167. „Über Umlagerungen bei der Spaltung von Razemstoffen." Ber. D. ch. G. *55*, 1922, S. 764. Mit N. L. Müller: „Über Abkömmlinge der Nitrooplansäure." Liebigs Ann. *433*, 1923, S. 33.

[9] „Über das Ammonium-Karbonat-Karbamat-Gleichgewicht." Z. anorg. u. allg. Chem. *121*, 1922, S. 110. Mit J. Mehl: „Über Systeme $Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O$ und das Existenzgebiet der Trona." Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 283, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1929, S. 233. Vgl. auch: „Bemerkung über die Konstitutionsformeln des Kaolinits und anderer Silikate." Z. Elektrochem. *25*, 1919, S. 352. „Notiz über Makit und Hanksit." Mineral. u. petrogr. Mitteilungen *39*, 1928, S. 316.

[10] „Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIV. Abhandlung: Über Affinitätskonstanten und Veresterung der Pyridinkarbonsäuren." Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 185, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, S. 185. Vergl. auch Anm. 8. „Über den Einfluß des Äthylalkohols auf den Farbenumschlag des Phenolphthaleins." Z. physikal. Chem. *100*, 1922, S. 532.

[11] „Über Chemiluminiszenz." Rec. trav. chim. Pays-Bas *42*, 1923, S. 585. Vgl. auch Anm. 3 und Anm. 4.

Über den oxydativen Abbau einiger physiologisch wichtiger Stoffe nach dem Verfahren von Hehner

Von

Fritz Lieben und Erich Molnar

Aus der Abteilung für physiologische Chemie am Wiener Physiologischen Universitäts-Institut

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1929)

Gelegentlich einer Untersuchung der Beziehungen zwischen dem Kohlehydrat- und Phosphorsäurestoffwechsel haben Fürth und Marian[1] vor einiger Zeit versucht, Hexosediphosphorsäure quantitativ zu bestimmen. Sie bedienten sich u. a. dazu des bekannten Verfahrens von Hehner für Glyzerinbestimmung und fanden die Methode zwar für Glukose, Fruktose und Dioxyazeton verwendbar, jedoch zeigte sich überraschenderweise, daß Hexosediphosphorsäure nur zirka $^1/_4$ des berechneten Wertes lieferte. Es lag nahe, dieser Tatsache auch in bezug auf andere Kohlehydrate nachzugehen und auch darüber hinaus schien die Methode gerade durch ihr etwaiges Differenzierungsvermögen geeignet, einen Einblick in den oxydativen Abbau physiologisch-chemisch interessanter Stoffe zu bieten, woraus ja auch immer Hinweise für den physiologischen Abbau dieser Substanzen gewonnen werden können.

Es wurden hier wie auch in den später angeführten Versuchen 0·2—0·5 *g* Substanz mit einem Volumen Hehner-Gemisch (enthaltend 7·4% $K_2Cr_2O_7$ und 75% H_2SO_4) versetzt, das nach der Gleichung: $K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3O$ genügend, bzw. einen kleinen Überschuß an O_2 abgeben konnte, um das Substrat vollkommen zu CO_2, H_2O und ev. NH_3 zu verbrennen; das nicht verbrauchte Kaliumbichromat wurde mit einer gestellten 25% Ferroammonsulfatlösung (Mohrsches Salz) zurücktitriert und das Ende der Titration durch Tüpfelproben mit Kaliumferrizyanid festgestellt. Anwendung eines größeren Überschusses an Hehner-Mischung steigerte, wie wiederholt erprobt, den O_2-Verbrauch nicht wesentlich. Wenn nicht anders angegeben, wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bei flüchtigen Stoffen mit Rückflußkühler *.

[1] O. Fürth und J. Marian, Biochem. Ztschr. *167*, 1925, S. 123.

* Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit finden wir in der Z. anal. Chem. *76*, 1929, S. 297, ein Referat über eine uns bisher entgangene Arbeit von H. Cordebard (Ann. chim. anal. appl. (2) *3*, 1921, S. 49), der sich ziemlich der gleichen Methodik bediente wie wir. (Die Bichromat- und Schwefelsäurekonzentrationen waren bedeutend kleiner. Es wurde durch fünf Minuten bis gegen 160° erhitzt.) Dabei wurde eine Anzahl organischer Stoffe, die flüchtige Oxydationsprodukte, wie z. B. Essigsäure, nicht liefern können, völlig verbrannt, so daß eine Bestimmungsmethode für sie gegeben erscheint. Cordebard fand so unter anderem, in Übereinstimmung mit uns, völlige Oxydation von Oxalsäure, Malonsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Phenol, Salizylsäure sowie von diversen Kohlehydraten; auffallenderweise auch von Benzoesäure.

stoffhaltigen Stoffen wurde nach der Wasserbad-Reaktion nur die Hälfte des Gemisches titriert, aus der zweiten Hälfte mittels MgO das NH_3 in vorgelegte n/10 H_2SO_4 überdestilliert und titriert (Kjeldahl-Bestimmung).

I.

Im folgenden sollen zunächst die Verbindungen aus der Gruppe der Kohlehydrate betrachtet werden. Die Zahlen bedeuten stets Prozente des zur Totalverbrennung notwendigen Sauerstoffs bzw. Prozente des gesamten NH_3, das die Verbindung liefern kann.

Tabelle 1 (Zweistundenversuche).

I.	Hehner-Wert %		II.	Hehner-Wert %	
Dioxyazeton	92·3		Candiolin-Na	76·0,	76·9
Xylose	97·7,	98·2	„ -Ca	63·6,	63·1
Sorbit	98·7,	99·3	„ -Mg[2]	56·0,	58·0
Stärke	93·5,	94·2			
Zellulose	101·9,	100·8			

III.	Hehner-Wert %	Kjeldahl-Wert %
Glukosamin	99·8	99·8
Chitin[3]	66·5, 66·0	94·0, 95·0
Chitosansulfat[3]	63·3	80·0
Chondroitin-[4]schwefelsaur. Na	61·0	18·2
	63·0	22·0

Wir sehen, daß die in der Rubrik I angeführten Stoffe, auch die hochmolekularen Stärke und Zellulose, nach Hehner vollkommen oxydiert werden; daß die Hexosediphosphorsäurensalze nur zu ca. $^2/_3$—$^3/_4$ verbrennen und untereinander kleine Unterschiede aufweisen. Ob der bedeutende Unterschied gegenüber dem von Fürth und Marian gefundenen Wert von ca. 25% auch auf solchen Verschiedenheiten des Präparates beruht, läßt sich jetzt nicht mehr entscheiden. Beim Mg-Salz der Hexosediphosphorsäure ergaben auch fünfstündige Versuche keine Steigerung des Wertes nach Hehner, es liegen also hier Verbindungen von größerer Resistenz vor, als sie die anderen Kohlehydrate darstellen. Bei den N-haltigen Kohlehydratderivaten wird nur das Glukosamin völlig oxydiert; bei den Chitin- und Chitosanpräparaten erfolgt wohl ziemlich vollständige Desaminierung, jedoch bleibt der Wert nach Hehner beträchtlich zurück, was darauf hindeutet, daß das desaminierte Produkt der Oxydation nur langsam oder überhaupt unvollständig anheimfällt. Einige fünfstündige Versuche

[2] Wir verdanken das Präparat (enth. 31, 6% H_2O) der Freundlichkeit von Herrn Prof. C. Neuberg, Berlin-Dahlem.

[3] Vgl. Formeln in Fürths Lehrb. d. physiol. Chemie, I. Bd., S. 317.

[4] Ebenda I., S. 311. Formel von Levene und La Forge.

deuten eher auf das Stehenbleiben der Oxydation. — Beim chondroitinschwefelsauren Na zeigt sich umgekehrt neben einem den übrigen Derivaten dieser Gruppe analogen Hehner-Wert eine auffallend geringe NH_3-Abspaltung, was mit dem Bau dieser Verbindung zusammenhängen kann: die Aminogruppen sind bekanntlich azetyliert, und die Oxydation kann in der großen Molekel an einem Teile einsetzen, ohne daß davon der Stickstoff tangiert wird (s. unten bei Histidin).

II.

Um in die hier vorliegenden Gesetzmäßigkeiten einen besseren Einblick zu erhalten, schien es angezeigt, auf die Untersuchung bekannter Verbindungen von einfachem Bau überzugehen und speziell einige Ringe zu studieren, um z. B. die Frage zu lösen, ob bei der Resistenz der Hexosediphosphorsäuren etwa zyklische Strukturen eine Rolle spielen, was schon Fürth und Marian diskutieren.

Tabelle 2.

Nr.	2 St. Hehner-Wert %	5 St. Hehner-Wert %	Nr.	2 St. Hehner-Wert %	5 St. Hehner-Wert %
1. Benzol	10·9, 11·6	17·5, 18·0	4. Salicylsäure	91·5, 91·8	
2. Phenol	83·2, 82·8	95·6, 97·6	*p*-Oxybenzoesäure	98·2, 96·1	
3. Benzoesäure	56·7, 56·9		6. Furfurol	90·2	95·0

Nr.	2 St. Hehner-Wert %	2 St. Kjeld.-Wert %	5 St. Hehner-Wert %	5 St. Kjeld.-Wert %	8 St. Hehner-Wert %	8 St. Kjeld.-Wert %
7. Pyrrol	71·0	76·1	82·5	—	90·1	—
	—	—	86·0	—	92·4	—
8. Chinolin	17·0	18·5	—	—	—	—
9. Indol	83·0	83·5	94·0	—	94·8	—
	85·2	—	94·5	—	—	—
10. Thiophen	77·2	—	—	—	—	—
	77·7	—	—	—	—	—
11. Imidazol	36·7	31·5	41·0	38·8	—	—

Wie zu erwarten, sind die Hehner-Werte bei den Phenolderivaten bedeutend höher als bei Benzolabkömmlingen; die leichte Verbrennbarkeit des Sauerstoffringes Furfurol deutet an, daß etwaige Sauerstoffringe in Hexosediphosphorsäuren dem oxydativen Abbau keine Schwierigkeiten bereiten dürften, so daß die relative Resistenz der letzteren andere Gründe haben muß. — Pyridin wird nach 2 Stunden überhaupt nicht angegriffen, Chinolin in geringem Ausmaß, Pyrrol wird im Laufe von 8 Stunden beinahe vollständig oxydiert.

III.

Am meisten mußte den Biochemiker der Abbau der Aminosäuren bei der beschriebenen Versuchsanordnung interessieren; besonders beobachteten wir den Vergleich zwischen dem Fortschreiten der Oxydation und dem der Desaminierung.

Der oxydative Abbau von Aminosäuren ist bekanntlich in mannigfacher Weise untersucht worden. Es seien von früheren Arbeiten (ohne Anwendung von Katalysatoren) erwähnt die Versuche von Dakin[5], der Glykokoll, Alanin, Leuzin usw. mit H_2O_2 oxydierte und im allgemeinen die Bildung der um 1 C ärmeren Aldehyde bzw. der entsprechenden Fettsäuren neben CO_2 und NH_3 konstatierte; Harries und Langheld[6] fanden, daß Ozon die zyklischen Aminosäuren angreift, während die aliphatischen ziemlich resistent sind. Langheld[7] behandelt die Aminosäuren mit NaOCl mit ähnlichem Resultat wie Dakin. Im diabetischen Tierkörper fanden nach Verabreichung von Aminosäuren Ringer, Frankl und Jonas[8] intermediäre Abbauprodukte, die den in der folgenden Diskussion von Tabelle III zu erörternden völlig entsprechen; Fichter und Kuhn[9] finden neuerdings Aldehyd, CO_2 und NH_3 bei Oxydation von Aminosäuren mit H_2O_2 an der Anode; Fearon und Montgomery[10] schließlich konstatierten bei Oxydation mit H_2O_2 und $KMnO_4$ das Auftreten von Zyansäure in geringer Menge.

Tabelle 3.

Es wurden Präparate von Kahlbaum, Hofmann-La Roche und Merck verwendet. H: Hehner-Wert, i. e. Sauerstoffverbrauch in Prozenten des zur Totaloxydation benötigten. K: Kjeldahl-Wert, i. e. Desaminierungswert in Prozenten des Gesamt-NH_3, den die Verbindung liefern kann.

	2 St.		5 St.		8 St.	
	H.	K.	H.	K.	H.	K.
Name	%	%	%	%	%	%
Glykokoll	58·0	59·1	—	—	81·6	94·5
	57·7	58·5	88·5	—	—	—
	56·0	65·6	86·2	—	—	—
	55·2	66·0	—	—	—	—
Glykokollester-HCl	43·5	—	—	—	—	—
	44·6	—	—	—	—	—
Glyzinanhydrid	70·0	67·2	—	—	—	—
Leuzin	65·2	70·5	70·5	84·4	74·7	92·2
	65·5	69·6	73·2	87·6	—	—

[5] H. D. Dakin, J. of. biol. Chem. *1*, 1905, S. 171; *4*, 1907, S. 63; *5*, 1908, S. 409; siehe auch F. Breinl u. O. Baudisch, Z. physiol. Chem. *52*, 1907, S. 159.

[6] C. Harries u. K. Langheld, Z. physiol. Chem. *51*, 1907, S. 373.

[7] K. Langheld, Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 2360.

[8] A. J. Ringer, E. M. Frankl u. J. Jonas, J. of biol. Chem. *14*, 1913, S. 525 und 539.

[9] F. Fichter u. F. Kuhn, Helv. chim. Acta *7*, 1924, S. 167.

[10] W. R. Fearon u. E. G. Montgomery, Biochem. Journ. *18*, 1924, S. 576

	2 St.		5 St.		8 St.	
	Hehner-Wert	Kjeld.-Wert	Hehner-Wert	Kjeld.-Wert	Hehner-Wert	Kjeld.-Wert
Name	%	%	%	%	%	%
Valin	42·0	68·0	54·0	71·2	86·1	94·2
	47·0	78·5	—	—	—	—
Asparaginsäure	82·0	80·9	84·8	91·2	92·5	95·8
Arginin	36·1	38·0	59·1	54·5	60·0	56·0
	42·0	41·8	59·8	56·1	61·0	56·5
Lysin	27·5	38·4	55·0	40·1	59·0	46·5
	29·3	41·2	—	—	—	—
Zystin	58·3	61·0	—	—	—	—
	57·0	60·0	—	—	—	—
Alanin	29·4	80·0	33·0	70·2	37·0	92·5
	30·1	73·5	—	—	—	—
	29·0	83·4	—	—	—	—
Alaninanhydrid	67·0	89·0	—	—	—	—
	69·0	89·9	—	—	—	—
Glutaminsäure	32·5	85·0	34·0	—	43·0	—
	31·1	96·0	38·5	—	45·2	—
	35·5	94·0	—	—	—	—
Phenylalanin	62·6	72·7	76·1	95·4	94·5	—
	67·0	77·0	—	—	—	—
	72·1	77·1	—	—	—	—
Tyrosin	85·0	87·1	—	—	—	—
Tryptophan	88·2	82·2	—	—	—	—
Prolin	20·0	12·4	—	—	—	—
	22·8	14·8	—	—	—	—
Histidin	42·5	35·5	64·8	41·0	67·9	40·3
	43·4	32·5	—	—	—	—

Die Tabelle zeigt zunächst, daß die Aminosäuren gegen das angewandte Oxydationsverfahren beträchtliche Resistenz aufweisen; selbst bei achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad nähert sich der Hehner-Wert nur allmählich dem Wert 100. Von den aliphatischen Aminosäuren ist dies am ehesten bei der Asparaginsäure der Fall. Sehr leicht (schon nach 2 Stunden) geht die Verbrennung beim Tyrosin und Tryptophan vonstatten, was mit den Erfahrungen von Harries und Langheld (l. c.) bei der Ozonbehandlung übereinstimmt. Das wichtigste Ergebnis aber scheint uns aus dem Vergleich zwischen den Hehner- und Kjeldahl-Werten hervorzugehen.

Wir können nämlich (im zweistündigen Versuch) drei Gruppen bei den Aminosäuren unterscheiden. Bei der ersten sind die beiden Werte ungefähr gleich. Zu dieser Gruppe gehören: Glykokoll, Leuzin, Asparaginsäure, Arginin, Zystin, Tyrosin und Tryptophan. Wir müssen hier annehmen, daß, sobald die Aminosäure desaminiert ist, die nun zunächst entstehende Verbindung: Aldehyd, Säure (Oxysäure und Dikarbonsäure) sehr leicht verbrennlich ist. Da das Ansteigen der

Hehner-Werte auf die Dauer des Erhitzens die Bildung beträchtlicher Mengen flüchtiger Produkte, wie Aldehyd (s. weiter unten), die aus dem Gemisch hätten entweichen können, unwahrscheinlich macht, mußten wir unser Augenmerk besonders auf Fettsäuren richten, deren Verhalten bei unserer Versuchsanordnung zu studieren war.

Die zweite Gruppe umfaßt Alanin, Valin und Glutaminsäure; hier mußten nicht nur die intakte Aminosäure, sondern auch die nach Desaminierung entstandenen Stoffe der Oxydation erheblichen Widerstand leisten, was in dem Voraneilen der Kjeldahl-Werte gegenüber den Hehner-Werten seinen Ausdruck findet. Während dies beim Valin noch wenig ausgeprägt ist und hier die desaminierte Verbindung mit der Zeit fortschreitend oxydiert wird, ist dies bei der Glutaminsäure schon bedeutend weniger der Fall, während beim Alanin der Hehner-Wert direkt stehenbleibt, was auf das Entstehen einer unverbrennlichen Verbindung hinweist. Das Phenylalanin nimmt als zyklische Aminosäure mit Alanin als Seitenkette hier eine Stelle zwischen den Gruppen 1 und 2 ein; der Kjeldahl-Wert geht voraus, doch wird die Oxydation mit der Zeit eine vollständige, jedenfalls wird die zunächst entstehende Benzoesäure (s. Tab. II., 3) angegriffen (s. unten!); die völlige Verbrennung des Tyrosins entspricht demgegenüber dem Verhalten des Phenols gegenüber Benzol (Tab. II).

In der dritten Gruppe ist der Wert nach Hehner höher als der Kjeldahl-Wert, es muß also die Oxydation einsetzen, ohne daß vorher oder gleichzeitig der Stickstoff abgespalten wird, bzw. es werden im Oxydationsgemisch schwer oxydable N-haltige Verbindungen zurückbleiben. Zu dieser Gruppe gehören vor allem Prolin und Histidin; in beiden Stoffen ist der Stickstoff im Kern enthalten und die Möglichkeit einer Oxydation ohne gleichzeitige Abspaltung des Stickstoffes als NH_3 gegeben. Beim Histidin richtet sich das Verhalten nach dem des Imidazolkerns, an dem sowohl Resistenz wie das Vorangehen des Hehner-Wertes beobachtet wird (s. Tab. II., 11), während die Zugehörigkeit des Tryptophans zur ersten Gruppe trotz des N im Indolkern mit der leichten Oxydierbarkeit des Indols (s. Tab. II, 9) zusammenhängen muß. — Schwerer deutbar ist das Verhalten des Lysins, das bei längerem Erhitzen auch einen höheren Wert nach Hehner gegenüber dem Kjeldahl-Wert zeigt. Hier muß die ε-ständige NH_2-Gruppe eine Rolle spielen, doch lassen sich die sehr komplizierten Verhältnisse bei der Oxydation hier[11] wie beim Arginin nicht ohne weiteres übersehen. Auch beim Glykokoll treten auffallenderweise (bei Versuchen ohne Rückflußkühler) Werte (in der Tab. III nicht angeführt) ent-

[11] Vgl. H. Zickgraf (Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 3391), der Lysin mit Bariumpermanganat oxydierte.

sprechend der dritten Gruppe auf. d. h. es müßten N-haltige flüchtige Stoffe entstanden sein (vgl. hiezu Dakin, l. c., J. of biol. Chem. *1*, 175, S. 6).

IV.

Im Gegensatz zu den noch nicht ganz übersehbaren Verhältnissen in Gruppe 3 erschien es notwendig und möglich, das unterschiedliche Verhalten der ersten und zweiten Gruppe aufzuklären, und zu diesem Zweck wurden nunmehr die folgenden ein- und zweibasischen Fettsäuren (bzw. Oxysäuren) auf ihre Hehner-Werte (Proz. der Totaloxydation bei zweistündiger Wasserbadbehandlung) untersucht.

Über Fettsäureoxydation besteht eine sehr umfangreiche Literatur; die ältere ist bei Cochenhausen[12] und Margulies[13] zu finden. Letzterer erhielt bei $KMnO_4$-Oxydation in saurer Lösung aus Propionsäure, Buttersäure und Heptylsäure als Hauptprodukt Essigsäure (s. unten); mit H_2O_2 behandelte Dakin[14] diverse Fettsäuren und studierte die zahlreichen Abbauprodukte; der Chromschwefelsäure als Oxydationsmittel bediente sich Polonovsky[15] und betont das Abreißen der Kohlenstoffkette durch β-Oxydation.

Tabelle 4 (Zweistundenversuche).

Nr.	Name	H. %	Nr.	Name	H. %	
1.	Essigsäure	< 1	13.	Oxalsäure	98·0,	98·5
2.	Propionsäure	11	14.	Malonsäure	99·8,	100·5
3.	n. Buttersäure	58	15.	Bernsteinsäure	1·2,	1·1
4.	n. Valeriansäure	67	16.	Glutarsäure	1·0,	1·4
5.	Isovaleriansäure	65	17.	Sebazinsäure	40·0,	39·5
6.	n. Kapronsäure	57				
7.	n. Heptylsäure	35	18.	Milchsäure	39·8,	40·5
8.	n. Kaprylsäure	31	19.	β-Oxybuttersäure	60·0,	62·0
9.	n. Pelargonsäure	18	20.	Äpfelsäure	83·0,	85·7
10.	n. Kaprinsäure	13	21.	Weinsäure	95·5,	95·8
11.	n. Palmitinsäure	< 1				
12.	n. Stearinsäure	< 1				

Zunächst sei das Ansteigen der Oxydationswerte bei den einbasischen Fettsäuren von der unverbrennlichen Essigsäure bis zur Valeriansäure und der sodann eintretende Abfall bis zur wieder äußerst resistenten Palmitinsäure und Stearinsäure hervorgehoben. Von den zweibasischen Säuren zeigen Oxalsäure und Malonsäure völlige Oxydierbarkeit, Bernsteinsäure und Glutarsäure völlige Unverbrennlichkeit; bei den höheren Homolgen scheinen durch Reißen der C-Kette Glieder von verschiedener Resistenz zu entstehen.

---

[12] E. v. Cochenhausen, J. prakt. Chem. *58*, S. 451; behandelt speziell die Oxydation von Ketonen zu Fettsäuren.

[13] R. Margulies, Monatsh. Chem. *15*, 1894, S. 273, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *103*, 1894, S. 273.

[14] H. D. Dakin, J. of biol. Chem. *4*, 1907/1908, S. 77, 90, 227; *5*, 1908, S. 173.

[15] M. Polonovsky, Compt. rend. *178*, S. 576 (zit. n. Chem. Centr. 1924, I, S. 1765).

Wenn wir nun unsere Erfahrungen aus Tabelle IV auf die in Tabelle III gewonnenen Zahlen anwenden, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Glykokoll. Als Hauptprodukt der Oxydation kann hier Oxalsäure angesehen werden (Dakin, l. c., findet auch Glyoxylsäure); da Oxalsäure leicht und vollständig verbrennt, kann der Hehner-Wert hinter dem Wert für die Desaminierung nicht wesentlich zurückbleiben; daß mitunter umgekehrt der Hehner-Wert vorangeht, wurde schon besprochen.

2. Leuzin wurde oben auch zur Gruppe 1 gerechnet, obwohl der Kjeldahl-Wert den Wert nach Hehner stets etwas übersteigt. Es kann sich hier Isovaleriansäure (s. Dakin, l. c.) bilden, die nach Tab. IV von allen untersuchten einbasischen Fettsäuren am besten (65%) verbrennt. Die Werte für Leuzin liegen stets etwas höher, als im folgenden berechnet, da die Oxydation sicher nicht ausschließlich auf einem Wege verläuft.

Leuzin braucht zur Totaloxydation pro Mol 15 Atome Sauerstoff, zur Bildung von Isovaleriansäure 2 Atome O; sind z. B. 75% des Leuzins desaminiert worden, so wird zu deren Umwandlung in Isovaleriansäure $^2/_{15}$ des zur völligen Oxydation nötigen O_2, i. e. 10%, benötigt; von den zur Totaloxydation der Isovaleriansäure benötigten 65% werden jedoch (s. Tab. IV, 5) wieder nur 65%, i. e. zirka 42%, verbraucht. Der berechnete O_2-Verbrauch wäre also 52%.

3. Beim Valin ist die erwähnte Erscheinung (das Voraneilen des Kjeldahl-Wertes) viel akzentuierter — zum mindesten im zweistündigen Versuch —, bei längerer Dauer wird das Verhalten sämtlicher Aminosäuren (außer Alanin und Glutaminsäure) einander allmählich immer ähnlicher. Wir haben daher diese Aminosäure oben zur zweiten Gruppe gerechnet, obwohl der Unterschied gegenüber dem Leuzin nicht sehr erheblich ist. Wir können als Oxydationsprodukt die Bildung von Isobuttersäure annehmen, die eben etwas schlechter verbrennt als Isovaleriansäure. Für die gefundenen und berechneten Werte gilt analog das unter 2. Gesagte.

Während das Bild der Oxydation bei den Diaminosäuren Arginin und Lysin (von letzterer war oben schon die Rede) sich noch nicht deutlich übersehen läßt, muß

4. die besonders leicht verbrennende Asparaginsäure nach Desaminierung zunächst Malonsäure bilden, und diese Verbindung verbrennt (nach Tab. IV, 14) glatt. Hehner- und Kjeldahl-Werte müssen daher ungefähr gleich sein (auch Dakin, l. c., weist auf Entstehung und Zerfall der Malonsäure bei der Oxydation der Asparaginsäure hin).

5. Die Glutaminsäure zeigt, wie erwähnt, ein ganz anderes Verhalten. Hier bildet sich bei der Oxydation (s. wieder Dakin, l. c.) als nicht flüchtiges Produkt Bernsteinsäure; diese ist aber unter den obigen Versuchsbedingungen (s. auch weiter unten) völlig resistent. Wir sehen nun bei der

Glutaminsäure tatsächlich ein starkes Zurückbleiben des Hehner-Wertes und sehr hohe, fast vollständige Desaminierung.

6. Als Hauptrepräsentant der Gruppe 2 (neben Glutaminsäure) erscheint das Alanin. Hier entsteht bei der Oxydation in der Hauptsache Essigsäure, die sich nach Tab. IV als völlig unverbrennlich erweist[16]. Es bleibt beim Alanin denn auch der Hehner-Wert hinter dem Kjeldahl-Wert beträchtlich zurück, was sich bei längerem Erhitzen nicht ändert.

1 Mol Alanin braucht 6 At. O zur totalen Verbrennung, 2 At. O zur Essigsäurebildung; von den desaminierten z. B. 75% sollen $^1/_3$, i. e. 25%, des Totalsauerstoffverbrauches konsumiert werden, bei 81% Desaminierung: 27%; die gefundenen Werte sind nur wenig höher (29%).

Bemerkenswert ist, daß beim Alaninanhydrid die Spannung zwischen den beiden Werten besteht, jedoch beide Werte deutlich höher liegen. Es ist die Frage, ob hier die Oxydation auf unbekannten Wegen der Hydrolyse zu Alanin vorangeht?

V.

Um unsere Anschauungen vom Oxydationsverlauf bei den Aminosäuren zu präzisieren, haben wir 1. einige Oxydationen mit Hilfe des Gemisches nach Beckmann (enthaltend 20% $K_2Cr_2O_7 + 17\%$ H_2SO_4) durchgeführt. Dieses Gemisch wurde von Kollmann[17] im hiesigen Institut zur quantitativen Bestimmung von Phenylalanin benützt; bei seiner Versuchsanordnung (Kochen am Drahtnetz und Rückflußkühler) wird das Phenylalanin völlig zu Benzoesäure oxydiert. Bei der Untersuchung von Kasein ergab sich völlige Desaminierung, während der Oxydationswert beträchtlich hinter dem für die vollständige Verbrennung erforderlichen zurückblieb.

Unsere Versuche ergaben die folgenden Oxydationswerte in Prozenten der Totaloxydation:

Tabelle 5.

Dauer des Kochens	Glykokoll	Alanin	Leuzin	Glutamins.	
			in Prozenten		
5 St.	80	33	43	70	
8 „	—	32·5	—	75	
	Essigs.	Propions.	Butters.	Valerians.	Isovalerians.
5 „	< 1	15	18	23	24
	Kaprons.	Kapryls.	Oxals.	Bernsteins.	
5 „	21	17	98·6	57	

Die Oxydationskurve der Fettsäuren verläuft also ebenso wie in Tab. IV mit Valeriansäure als Höhepunkt, nur sind die erreichten Werte viel niedriger. — Bei Glykokoll ist der Oxydationswert dem Hehner-Wert ziemlich gleich; beim Alanin wird die entstehende Essigsäure auch hier, wie

[16] Eine Oxydation von Essigsäure durch H_2O_2 geben neuerdings K. Bernhauer u. J. Nistler an. Biochem. Ztschr. *205*, 1928, S. 230.

[17] G. Kollmann, Biochem. Ztschr. *194*, 1927, S. 1.

man sieht, nicht angegriffen. Der Wert bei der Glutaminsäure ist auffallend hoch, was dadurch erklärt wird, daß hier (s. Tab. V) die Bernsteinsäure beträchtlich oxydiert wird. Was wiederum den niedrigen Oxydationswert beim Leuzin betrifft, so hängt er mit dem niedrigeren Wert für Isovaleriansäure zusammen.

Es wurden 2. zum Nachweis der Oxydationsprodukte Wasserdampfdestillationen ausgeführt. Dabei wurde die betreffende Aminosäure nach Hehner durch zwei Stunden am Wasserbad oxydiert und dann durch viele Stunden Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat nur noch ganz schwach sauer überging. Dabei wurden natürlich die Versuchsbedingungen im Vergleich zu den obigen Bestimmungen beträchtlich verschoben, da sich an das zweistündige Erhitzen noch ein vielstündiges Kochen anschloß. Es waren demnach Veränderungen in den Oxydationsprodukten, bzw. Verschiebung nach den Endprodukten zu erwarten (vgl. Margulies, l. c.).

a) Beim Glykokoll konnte dabei erwartungsgemäß ein Oxydationsprodukt nicht gefaßt werden, es gingen nur geringe Mengen Säure (wahrscheinlich Ameisensäure) über.

b) Bei Alanin wurde aus 7 *g* Substanz im Destillat eine Säure titriert, die durch ihr Silbersalz als 4·2 *g* Essigsäure identifiziert wurde (65·2% Ag statt 64·2% ber.); die theoretische Menge Essigsäure aus 7 *g* Alanin beträgt: 4·76 *g*.

c) Valin lieferte im Destillat eine Säure und etwas Aldehyd, der nach dem Neutralisieren abdestilliert wurde, so daß er die Ag-Bestimmung nicht stören konnte. Dieselbe ergab 67—68% Ag, also (etwas zu hoch für) Essigsäure. Die nach unseren obigen Annahmen zuerst entstehende Buttersäure war durch die energische, lang andauernde Oxydation unter Kochen in Essigsäure weiterverwandelt worden.

d) Das gleiche geschieht beim Leuzin. Neben etwas Aldehyd, der entfernt wurde, konnte Essigsäure identifiziert werden (etwas mehr als 1 Mol pro Mol Leuzin).

e) Beim Phenylalanin wurde nach Vertreiben von Spuren Aldehyd durch Ansäuren Benzoesäure gefällt. Im Filtrat derselben war eine flüchtige Säure nachzuweisen; die am Wasserbad noch nicht zerstörte Benzoesäure geht beim Kochen offenbar vor weiterer Oxydation über.

f) Bei der Glutaminsäure schließlich ging, wie zu erwarten, nichts Wesentliches über. Der Destillationsrückstand wurde im Apparat von Schacherl mit Äther wiederholt extrahiert; nach Entfernen aller Verunreinigungen blieben Nadeln vom Smp. 182° der Bernsteinsäure zurück.

VI.

Der durch den Vergleich der Hehner- und der Kjeldahl-Werte erlangte Überblick über die Oxydation der Aminosäuren nach dem Verfahren von Hehner machte es verlockend, dieses Verfahren auch auf Eiweißkörper anzuwenden. Man konnte daran denken, daß je nach der Zusammensetzung des betreffenden Proteins an bestimmten Aminosäuren die Hehner- und Kjeldahl-Werte ungefähr gleich oder voneinander ver-

schieden sein würden. Bei einem an Alanin und Glutaminsäure besonders reichen Protein, wie z. B. Zein, konnte man ein deutliches Voraneilen der Kjeldahl-Werte erwarten usw. Es sei gleich bemerkt, daß bei den folgenden Zweistundenversuchen solche Unterschiede nicht zutage traten.

Tabelle 6 (Bezeichnungen wie in Tab. 3).

	Hehner-Wert %	Kjeldahl-Wert %
1. Ovalbumin	49·0	68·0
	51·5	59·0
2. Serumalbumin	62·5	65·0
	57·0	59·0
3. Kasein	60·5	70·0
4. Gelatine	46·2	49·4
	49·8	52·0
5. Zein	50·5	62·2

Es wurden außerdem noch Blutfibrin, Seidenfibroin und Keratin (aus Hornspänen) untersucht und in allen Fällen $^1/_2$—$^1/_3$ der benützten Menge desaminiert, wobei der Hehner-Wert stets etwas zurückbleibt. Auch beim Zein tritt die Differenz nicht auffällig hervor.

Die oben beschriebenen Destillationsversuche hatten ferner gezeigt, daß bei sämtlichen Aminosäuren bei längerer Wasserdampfdestillation nach vorhergegangener Oxydation nach Hehner als flüchtiges Produkt neben geringen Aldehydmengen nur Essigsäure auftritt. Man konnte sich fragen, wieviel Essigsäure bei maximaler Oxydation nach Hehner aus einem Eiweißkörper zu erhalten ist.

10 *g* Kasein (Hammarsten) wurden mit einer Hehner-Mischung (enthaltend 178·95 *g* $K_2Cr_2O_7$, 1440 *cm*³ konz. H_2SO_4 und 2400 *cm*³ H_2O) auf dem Wasserbad erhitzt.

Eine nach 5 St. entnommene u. titr. Probe v. 20 *cm*³ ergab einen Hehnerwert v. 73·8 %
„ „ 10 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 75 „
„ „ 15 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 75 „

Die Oxydation war also nach 5 Stunden praktisch vollendet und überschritt nicht $^3/_4$ der zur Totaloxydation des vorhandenen Eiweiß nötigen Sauerstoffmenge. Die Wasserdampfdestillation lieferte eine Säure, von der ein Silbersalz bereitet wurde, das ca 1·1 *g* Essigsäure entsprach. Die aus dem Alanin des Kaseins erhältliche Menge ist beträchtlich geringer (ca. 0·12 *g*), so daß auch beim Eiweiß offenbar andere Aminosäuren (Leuzin, Isoleuzin usw.) bei der Oxydation Essigsäure liefern müssen.

Zusammenfassung.

Um den oxydativen Abbau von physiologisch wichtigen Stoffen zu studieren, wurde das Verfahren von Hehner (für Glyzerinbestimmung) angewendet. Es ergab sich:

1. Die untersuchten N-freien Stoffe der Kohlehydratgruppe und das Glukosamin werden vollständig oxydiert, die hexosediphosphorsauren Salze nur zu $^2/_3$—$^3/_4$ angegriffen. Bei den N-haltigen Substanzen (außer dem Glukosamin) bleibt die Oxydation unvollständig (Tab. I).

2. Um die vorliegenden Gesetzmäßigkeiten besser kennenzulernen, wurden zunächst einige zyklische Verbindungen von bekannter Zusammensetzung untersucht (Tab. II) und dann

3. die Aminosäuren betrachtet (Tab. III). Hier wurde besonders das Fortschreiten der Oxydation (Hehner-Wert) mit dem der Desaminierung (Kjeldahl-Wert) verglichen. Von diesem Gesichtspunkt ergab sich eine Einteilung der Aminosäuren in drei Gruppen, u. zw. eine Gruppe, wo die beiden genannten Werte ungefähr gleich sind; eine zweite, wo der Kjeldahl-Wert dem Hehner-Wert beträchtlich voraneilt (Alanin, Glutaminsäure, minder deutlich Valin), und eine dritte, wo umgekehrt der Kjeldahl-Wert zurückbleibt, da hier die Möglichkeit einer Oxydation ohne vorhergehende oder gleichzeitige Stickstoffabspaltung gegeben ist (Histidin und Prolin, bei längerer Versuchsdauer Lysin). — Das Verhalten der Gruppen 1 und 2 muß sich nach den Eigenschaften der entstehenden Zwischenprodukte richten. Bei der ersten müssen mehr oder minder leicht verbrennliche (wie Oxalsäure, Malonsäure, Isovaleriansäure) entstehen; bei der zweiten schwer verbrennliche (wie Bernsteinsäure) und unverbrennliche (wie Essigsäure). Das Auftreten dieser einzelnen Produkte bei der Oxydation mit H_2O_2, NaOCl usw. wurde schon von Dakin, Langheld usw. konstatiert.

4. Über die Eigenschaften dieser Zwischenprodukte der Hehner-Oxydation gibt Tab. IV Auskunft. Die Diskussion der Tab. III im Lichte der Erfahrungen aus Tab. IV zeigt auch an Hand einfacher Berechnungen die Berechtigung der unter 3. erwähnten Einteilung sowie der Annahmen über das Auftreten von Zwischenprodukten.

5. Die Durchführung einiger Versuche mit dem Beckmannschen Oxydationsgemisch nach dem Verfahren von Kollmann zeigt ein analoges Verhalten der untersuchten Substanzen wie nach dem Hehner-Verfahren.

6. Die an die Hehner-Oxydation angeschlossene Wasserdampfdestillation führt gleich zu den Endprodukten; als flüchtiges Oxydationsprodukt wurde bei Alanin, Valin und Leuzin nur Essigsäure (neben etwas Aldehyd) festgestellt, beim Phenylalanin Benzoesäure als Hauptprodukt; bei Glykokoll und Glutaminsäure fand sich, wie zu erwarten, kein flüchtiges Produkt, wohl aber bei der letzteren Verbindung: Bernsteinsäure im Destillationsrückstand.

7. Versuche, die bei den Aminosäuren gewonnenen Erfahrungen auch an Eiweiß zu erproben, ergaben (Tab. VI) keine Unterschiede, die auf die Eiweißzusammensetzung hätten zurückgeführt werden können; es wurde stets $^1/_2$—$^2/_3$ der benützten Menge desaminiert, wobei der Hehner-Wert nur mäßig zurückblieb. Beim Kasein ist die Oxydation schon nach 5 Stunden maximal und erreicht $^3/_4$ des zur totalen Oxydation berechneten Wertes; die bei Wasserdampfdestillation übergehende Essigsäure kann nicht nur aus dem Alanin, sondern muß auch aus dem Leuzin, Isoleuzin usw. stammen.

Über das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässerigen Lösungen

Von

Paul Walden (Rostock)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Nachdem zuerst H. Landolt (1873) an den neutralen Weinsäuresalzen in wässeriger Lösung eine Übereinstimmung der Molekularrotationen konstatiert hatte, gelangte vor nunmehr 50 Jahren Oudemans (1879) zu dem folgenden Satz: „Das spezifische Drehungsvermögen der Alkaloide wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modifiziert, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloids durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden". Bald wies Oudemans (1885) nach, daß die Regel auch (im Sinne Landolts) für aktive Säuren gilt, indem diese in Form ihrer Neutralsalze in etwas verdünnter Lösung immer nahezu das gleiche Drehungsvermögen behielten[1]. Unter Heranziehung der Arrheniusschen Dissoziationstheorie gab dann Hädrich[2] dieser Tatsachengruppe die folgende Deutung: „Das Drehvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion." Hervorzuheben wäre hiebei 1. daß diese Ableitungen immer unter Zugrundelegung der wässerigen Lösungen gemacht worden sind, 2. daß das Landolt-Oudemanssche Gesetz als „verdünnte Lösungen" bereits solche betrachtet, wo für 1 Mol des gelösten Stoffes die Verdünnung $v = 1—2\,l$/Mol beträgt (z. B. für die Tartrate $v =$ ca. $2\,l$, für Malate $v =$ ca. $1{\cdot}3\,l$), 3. daß die Schlußfolgerung nahegelegt wird, daß die Drehungsänderung bei der Verdünung wässeriger Lösungen von Elektrolyten lediglich durch die zunehmende Dissoziation der letzteren bedingt sei, demnach 4. die Konstanz der Drehungsgröße bei Elektrolyten (mit zunehmender Verdünnung) rückwärts auf eine vollständige Dissoziation hinweise.

An der Prüfung des Landolt-Oudemansschen Gesetzes haben in dem verflossenen Halbjahrhundert zahlreiche Forscher teilgenommen; es seien nur einige Namen in Erinnerung gebracht[1]): Hoppe-Seyler (1863, Cholalsäure und Salze), Tykociner (1882), Schneider (1881, Malate), von Sonnenthal (1892) und Přibram (1893, Tartrate), Cerkez (1893, Chinate), Rimbach (1895, Rb.-tartrat; 1899, mandels. Salz), Hartmann (1888, Cam-

[1] Vgl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen, II. Aufl., 1898, S. 191 ff. Daselbst Literaturangaben, ebenso bei J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome, III. Aufl., 1908, S. 75 ff.

[2] Hädrich, Z. physikal. Chem. *12*, 1893, S. 476.

phorate); Purdie, Marshall und Walker (1893; Salze der Methoxy- und Äthoxybernsteinsäure); Frankland und Appleyard (1900/1, Salze der Glyzerinsäure), ferner Eykman (1893, Salze der Shikiminsäure) und Colson (1893, Salze der Azetyläpfelsäure), Binz (1893, Salze des Menthyamins), Carrara (1894, Nikotinsalze).

In der Meistzahl der Fälle ergab sich eine befriedigende Bestätigung des Gesetzes in den wässerigen Lösungen. Nur vereinzelt traten Erscheinungen auf, die mit der Dissoziationstheorie von Arrhenius nicht in Einklang zu sein schienen. So z. B. in den Untersuchungen von Shinn[3], der für die Lösungen der Alkaloidsalze in mäßigen Verdünnungen eine Bestätigung, für verdünnte Lösungen aber große Diskrepanzen fand. Ferner fand Bongiovanni[4] Anomalien, als er zu den Kaliumtartrat- bzw. Chinindichlorhydratlösungen Salze mit gleichen (inaktiven) Ionen, d. h. K^+ und Cl^-, hinzufügte. Aus Messungen an Kampfersulfosäure schloß Hantzsch[5], daß nicht die Ionisation, sondern nur die Solvatation die optischen Effekte hervorruft.

Nichtwässerige Lösungen von optisch aktiven Salzen sind nur vereinzelt untersucht worden. Wir nennen: Hesse (1874 ff.) und Oudemans (1876 ff.), welche die Alkaloidsalze auch in alkoholischen und Chloroformlösungen untersucht haben, Hoppe-Seyler (1863) und Vahlen (1895), welche die Cholalsäure und ihre Salze neben wässerigen auch in alkoholischen Lösungen prüften; Cerkez (1893) hat die Chinate in Alkohol studiert, Nasini (1893) unterwarf Nikotinsalze in Wasser und Alkohol der Messung, während Shinn (1907) am Chininoleat in Chloroform ähnlich wie in Wasser mit zunehmender Verdünnung eine Zunahme des Drehungsvermögens konstatierte, obgleich hier keine meßbare Ionenspaltung vorlag. Das ganze Bild ist im Falle der nichtwässerigen Lösungen viel weniger eindeutig als bei wässerigen Salzlösungen. Wir kommen nachher noch auf einzelne Beispiele zurück.

Die vorstehende Untersuchung hat nun den Zweck, einen Beitrag zu dem Verhalten von optisch aktiven Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungen zu bringen. Um ein größeres Verdünnungsintervall zu umfassen, mußten optisch aktive Stoffe von großem Drehungsvermögen gewählt werden: daher wurde α-Bromkampfer-π-Sulfosäure $C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$ als Grundsubstanz gewählt. Um einen typischen, salzartigen Elektrolyten daraus zu bereiten und dieses Salz sowohl in Wasser als auch in Alkoholen und Kohlenwasserstoffen löslich zu machen und untersuchen zu können, wurde als Kation das Tetraäthylammoniumion $N(C_2H_5)_4^+$ gewählt. Gleichzeitig wurde als Vergleichsobjekt, neben dem Salz, noch ein Nichtelektrolyt,

---

[3] Shinn, Chem. Centr. II. 1907, S. 509.
[4] Bongiovanni, Gazz. chim. *42*, I, S. 179, 194.
[5] Hantzsch, Z. Elektrochem. *30*, 1924, S. 196.

und zwar das zugehörige Bromkampfersulfosäurechlorid $C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$ untersucht. Da die Molekulargewichte beider Stoffe groß sind ($M = 440$ bzw. 330), so konnten die verdünnten Lösungen durch direkt abgewogene Substanzmengen hergestellt bzw. nachkontrolliert werden.

Die polarimetrischen Messungen wurden mit einem Landolt-Lippichschen Apparat, mit dreiteiligem Gesichtsfeld und einem 2·2 *dm* langen Rohr mit Wassermantel durchgeführt. (Erst zum Schluß der Arbeit kamen wir in den Besitz eines Apparates, der die Benutzung von 4 *dm* langen Beobachtungsröhren gestattete.) Immerhin ließen sich Ablesungen mittels Nonius bis auf $\pm 0{\cdot}02^0$ genau erreichen. Als Lichtquelle diente Na-Licht, das durch Verdampfen von NaBr + NaCl in einem Bunsenbrenner erzeugt wurde. Die Versuchstemperatur wurde (durch Wasser im Rohrmantel) auf $t = 18^0$ gehalten.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

M = Molekulargewicht in Grammen,

C = Konzentration, d. h. *g*-Substanz in 100 cm^3 Lösung,

V = Verdünnung = Anzahl Liter pro Mol der optisch aktiven Substanz,

α_D = abgelesener Drehungswinkel im 2·2-*dm*-Rohr,

$$[\alpha]_D = \text{spezifische Drehung} = \frac{\alpha_D \,.\, 100}{2{\cdot}2 \,.\, C},$$

$$[M]_D = \text{Molekulardrehung} = \frac{[\alpha]_D \,.\, M}{100} = \frac{M \,.\, \alpha_D}{2{\cdot}2 \,.\, C}.$$

Die Messungen sind von Herrn Dr. Otto Jacobs in den Jahren 1923—1926 ausgeführt worden (vgl. seine Dissertation, gedruckt in Jena 1928).

I. Solvens: Wasser.

Tab. 1: α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$; $t = 18^0$.

C	V	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2·3355	18·85	$+3{\cdot}20^0$	$+62{\cdot}3^0$	$+274^0$
1·1677	37·7	$1{\cdot}61^0$	$62{\cdot}7^0$	276^0
0·7205	61·1	$0{\cdot}97^0$	$61{\cdot}2^0$	270^0
0·5467	80·6	$0{\cdot}74^0$	$61{\cdot}5^0$	271^0
0·2734	161·1	$0{\cdot}37^0$	$61{\cdot}5^0$	271^0
0·2705	162·8	$0{\cdot}37^0$	$62{\cdot}2^0$	274^0
0·2304	191·1	$0{\cdot}57^0$ ($l = 400$ *mm*)	$61{\cdot}8^0$	272^0
0·2298	191·6	$0{\cdot}31^0$	$61{\cdot}3^0$	270^0
0·1962	224·4	$0{\cdot}48^0$ ($l = 400$ *mm*)	$61{\cdot}2^0$	269^0
0·1708	257·8	$0{\cdot}43^0$ ($l = 400$ *mm*)	$62{\cdot}9^0$	277^0
0·1326	322	$0{\cdot}335^0$ ($l = 400$ *mm*)	$62{\cdot}9^0$	277^0
		Mittelwert . .	$62{\cdot}2^0$	273^0 (274)

Unter der Annahme einer vollständigen Ionenspaltung dieses Salzes in Wasser würde demnach dem Anion $C_{10}H_{14}BrO.SO_3^-$ in Wasser bei $t \sim 20^0$ die Drehung $[M]_D = +273^0$ zukommen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt dieser Wert mit den in der Literatur vorhandenen Angaben überein:

	t	V	$[\alpha]^t$	$[M]_D^t$
Freie Säure . . .	14°	ca. 12	88·27°	274·5°*)
	20·5°	(2)—120	92·3—86·9°	(287)—270°**)
Na-Salz	9°	ca. 10	80·2°	267°*)
	20·5°	30—120	81·6—81·1°	272—270°**)
K-Salz	10°	ca. 8	76·96°	269°*)
	20·5°	30—120	78·3—77·2°	273—269°**)
NH_4-Salz	9°	ca. 7	84·78°	278°*)
	15°	ca. 70	84·0°	275·5°***)
½ [Ba-Salz] . . .	9°	ca. 7	72·5°	274°*)
	20·5°	30—120	71·9—70·9°	272—269°**)

Anmerkungen: *) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. *63*, 1893, S. 548 ff. — **) Walden, Z. physikal. Chem. *15*, 1894, S. 196. — ***) Pope u. Gibson. 1912.

Die $[M]_D$-Werte zeigen für die verschiedenen Salze eine bemerkenswerte Übereinstimmung, die letztere bleibt erhalten, wenn auch die Verdünnung und Temperatur relativ stark sich verändern. Es erscheint nicht so ganz selbstverständlich, daß z. B. das Bariumsalz bei $v = 7$ (wenn $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$, d. h. der klassische Dissoziationsgrad etwa 60% beträgt) praktisch die gleiche Drehung hat wie das Kaliumsalz bei $v = 30$ (wenn $\alpha = 84\%$) oder $v = 120$ (mit $\alpha = 90\%$). Es entsteht zwangsläufig die Frage, ob diese praktische Gleichheit des $[M]_D$-Wertes tatsächlich durch das freie Ion $C_{10}H_{14}BrO.SO_3^-$ bedingt ist, wenn auch das Kation von dem atomaren H^+ bis zum komplexen $N(C_2H_5)_4^+$ wechselt, bzw. ob die auffallende Unempfindlichkeit der Molarrotation $[M]_D$ gegen Konzentrationsänderungen eindeutig mit dem Zustande der vollständigen Dissoziation der Elektrolyten zu verknüpfen ist?

Zur Prüfung dieser Fragen haben wir zuerst das klassische Beispiel der Weinsäure eingehender betrachtet. (Vgl. Tab. Ia.)

Der allgemeine Eindruck der Zahlenwerte für $[M]_D$ mit Bezugnahme auf die verschiedenen Salztypen der Weinsäure scheint eindeutig dafür zu sprechen, daß tatsächlich die gleichartigen Weinsäuresalze die gleiche Drehung (insbesondere die molekulare) haben. So führt die Untersuchung zu folgenden Werten:

1. F. d. Tartrate v. Typus $CH_3OOC(CHOH)_2COO-.Me+$ $[M]_D^{20} = 45^0-46^0$,
2. „ „ „ „ „ $HOOC.(CHOH)_2.COO-.Me+$ $[M]_D^t = +42{\cdot}3^0$,
3. „ „ „ „ „ $(CHOH)_2\begin{matrix}COO-.Me+\\COO-.Me+\end{matrix}$ . . . $[M]_D^t = +62{\cdot}3^0$.

Ia. Weinsäure und deren Salze.

Lösungsmittel = Wasser.

		M	t	c	$v_{\text{Mol./}l}$	$[\alpha]^0_D$		$[M]_D$	Dissoz.-Grad $100.\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.100$
I. Weinsäure:	$(CHOH.COOH)_2$	150	20°	1·5	10	+ 14·86°	L.[6]	+ 22·30°	9·2 % (Walden, 1891)
			20°	0·5 [6a]	30	14·99°		22·48°	16 % „
II. Monomethyl:	CHOH.COOCH$_3$ | CHOH.COOH	164	20°	9·68	ca. 1·7	15·9°	Cl.[7]	26·1°	< 8 % (Walden)
III. Salze:	CHOH.COOCH$_3$ | CHOH.COO K	202	20°	2·557	„ 8	22·7°	F.[8]	45·8°	> 65 %
	CHOH.COOCH$_3$ | CHOH.COOLi	170	20°	2·148	„ 8	26·5°	„	45·0°	
IV. Bitartrate:	CHOH.COOH | CHOH.COO K	188	20°	0·615	„ 30	22·6°	L.[6]	42·5°	ca. 90 %
	CHOH.COOH | CHOH.COO Na	172	20°	4·409	„ 4	23·95°	„	41·2°	„ 78 %
	(+ H_2O)	190	90°	9·16	„ 2	22·3°	G.[9]	42·3°	„ < 70 %
						Mittelwert	+	**42·3°**	
					$v_{\text{Äqu./}l}$				$100\,\alpha$ [13]
V. Neutrale Tartrate:	CHOH.COO Na | CHOH.COO Na	194	20°	0·6	ca. 16·2	31·0°	Př.[10]	60·2°	ca. 74 %
	CHOH.COO Na | CHOH.COO K	210	20°	2·1	5·0	29·76°	L.[11]	62·50°	„ 60 %
				4·2	2·5	29·76°	„	62·50°	„ 60 %
				42	0·25	29·66°	„	62·31°	„ 18 %
	„ + 4 H_2O	282	20°	28·28	0·5	22·0°	G.[9]	62·0°	„ 30 %
			90°	27·31	0·5	22·3°	„	63·0°	
	CHOH.COO Rb | CHOH.COO Rb	319	20°	$p = 0$	∞	19·51°	R.[12]	62·2°	100 %
				$p = 10·25$	1·48	20·13°	„	64·1°	≈ 50 %
				$p = 1·57$	10	19·54°	„	62·3°	≈ 70 %
						im Mittel	+	**62·3°**	

Noten siehe nächste Seite.

Gehen wir von der Weinsäure und von der Monomethylweinsäure als schwachen (wenig ionisierten) Elektrolyten aus, so ergibt die Aufladuug je eines Elektrons (infolge von Salzbildung) den folgenden polarimetrischen Effekt $[M] = +20^0$:

1. Weinsäure I ⟶ in das Bitartration IV: $[M]_D = 22{\cdot}3^0 \longrightarrow 42{\cdot}3^0$, Ionisierungseffekt $\triangle = 20^0$,
2. Weinsäure I ⟶ in das zweiwertige Tartration V: $22{\cdot}3^0 \longrightarrow 62{\cdot}3^0$, Ionisierungseffekt $\triangle = 40^0 = 2 \times 20^0$,
3. Bitartration IV ⟶ in das Tartration V: von $42{\cdot}3^0 \longrightarrow 62{\cdot}3^0$, Ionisierungseffekt $\triangle = 20^0$,
4. Methylweinsäure II ⟶ in das Methylweinsäureion III: von $26{\cdot}1^0 \longrightarrow 45{\cdot}8^0$, Ionisierungseffekt $\triangle = 19{\cdot}7^0$.

Ungeachtet dieser bemerkenswerten Übereinstimmung der Molekularrotation des betreffenden Ions in der Bindung mit verschiedenen Kationen ist folgendes zu bedenken:

Die Weinsäure selbst ist in ihrem Drehungsvermögen sehr empfindlich gegen Änderungen der Konzentration und der Temperatur, z. B. in Wasser, bei $t = 20^0$, für $c = 0{\cdot}5$ ist $[\alpha]_D = 15{\cdot}0$, für $c = 15$ dagegen $[\alpha]_D = 13{\cdot}09^0$ (Landolt), oder für 10%ige Lösungen, bei $t = 0^0$ ist $[\alpha]_D = 9{\cdot}95^0$, bei $t = 100^0$ dagegen $[\alpha]_D = 23{\cdot}79^0$ (Krecke).

Auffallend ist nun, daß dieser starke Temperatureinfluß ausbleibt sowohl bei den neutralen Tartraten als auch bei den sauren Salzen, in welchen ja das Ion $HOOC.(CHOH)_2.COO^-$ noch mit einer freien labilen Gruppe oder mit einem dissoziierbaren COOH-Rest ausgestattet ist. Durch Aufnahme je eines Elektrons tritt also eine enorme Stabilisierung des (negativen) Restes $^-OOC.(COOH)_2COO^-$ ein. Dieser Indifferenz gegen die Temperatur geht parallel eine Indifferenz gegen die Verdünnung, denn erheblichen Schwankungen der Konzentration (z. B. $c = 0{\cdot}615$ bis $9{\cdot}16$ bei den Bitartraten oder $c = 2{\cdot}1$ bis 42 bei dem K-Na-Salz) entsprechen nur geringfügige

---

[6] Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1898, S. 491 ff.

[6a] Wenn $c = 0{\cdot}05$, also $v = 300$ würde, dann wäre $100\,\alpha = 42\%$, während $[M] = 22{\cdot}6^0$ (auf Grund der Extrapolation) betragen würde; bei $100\,\alpha = 100\%$ müßte der Wert (III) $[M]_D = 42{\cdot}3^0$ sein, was nach den bisherigen Untersuchungen kaum wahrscheinlich erscheint.

[7] Clough, Journ. Chem. Soc. London *107*, 1915, S. 101.

[8] Fayollat, Compt. rend. *117*, S. 630.

[9] Grossmann u. Wienke, Z. physikal. Chem. *54*, 1906, S. 395. Für das Bitartrat ist $[\alpha]_D$ von der Konzentration und Temperatur fast unabhängig. Vgl. auch Clough, l. c., u. Mallemann, Compt. rend. *173*, 1921, S. 475.

[10] Přibram u. Glücksmann, Monatsh. Chem. *19*, 1898, S. 175. Vgl. Die Leitfähigkeitsmessungen von Th. Paul, Z. Elektrochem. *21*, 1915, S. 542.

[11] J. H. Long, vgl. Landolt, l. c., S. 494.

[12] L. Rimbach, Z. physikal. Chem. *16*, 1895, S. 673.

[13] Diese Werte sind dem Verhalten des leichtlöslichen Lithiumsulfates $^1/_2\,Li_2SO_4$ nachgebildet. Aus den Messungen Pauls (s. Fußnote [10]) errechnen sich für Natriumtartrat folgende Dissoziationsgrade: $v = 1$, $\alpha \sim 0{\cdot}2$; $v = 2$, $\alpha \sim 0.38$; $v = 5$, $\alpha \sim 0{\cdot}45$; $v = 16$, $\alpha = 0{\cdot}68$.

Änderungen der $[M]_D$-Werte. Daß bei so großen absoluten Konzentrationen (z. B. $c = 42$) und so erheblichen Konzentrationsunterschieden ($c = 2{\cdot}1$ und 42) weder der gleiche Ionenzustand noch die gleiche Ionenmenge vorhanden sein kann, dürfte wohl ohne weiteres zugegeben werden, daraus folgt dann zwangsläufig, daß in diesen „verdünnteren" Lösungen der verschiedenen Salze die Gleichheit des Drehungsvermögens sowie die praktische Konstanz desselben bei wechselnder Konzentration eines gegebenen Salzes nicht auf eine vollständige Dissoziation und Gleichheit dieser freien optisch aktiven Ionen zurückgeführt werden kann. Daß die (nach der klassischen Theorie berechneten) Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ tatsächlich weit auseinandergehen, obgleich die Werte für $[M]_D$ konstant bleiben, belehrt die letzte Vertikalreihe. Ein weiteres Beispiel soll es noch veranschaulichen. Für Magnesiumtartrat $\begin{matrix}\mathrm{CHOH.COO}\\ |\\ \mathrm{CHOH.COO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{Mg} = 172$ fand Landolt (Ber. D. ch. G. VI, 1873, 1076) folgende Werte: $t = 20^0$, $c = 8{\cdot}818$, $[\alpha]_D = +35{\cdot}86^0$, oder $[M]_D = 61{\cdot}8^0$. Dies ist der Wert des Tartrations in den neutralen Salzen. Nun ist die Verdünnung (Äquiv./l) für diesen Wert $v \sim 1$; der Dissoziationsgrad bei dieser Verdünnung muß aber von 100% weit entfernt sein, d. h. nur 20—25% betragen, wozu noch die Existenz von Komplexionen kommen dürfte. Wir haben z. B. für

$\frac{1}{2}\,MgSO_4$, $v = 1$, $\alpha = \frac{28{\cdot}9}{113} = 0{\cdot}26$; $v = 32$, $\alpha = \frac{61{\cdot}1}{113} = 0{\cdot}54$ (Kohlrausch);
parallel für

$\frac{1}{2}$ Mg-tartrat, $v = 1$, $(\alpha = < 0{\cdot}26)$; $v = 32$, $\alpha = \frac{54\ 9}{119{\cdot}5} = 0{\cdot}46$ (Walden).

Daß es nicht die freien Ionen sind, welche einerseits in einer Magnesiumtartratlösung bei $v = 1$, anderseits in einer Rubidiumtartratlösung bei $v = \infty$ die gleiche Molarrotation $[M]_D = 61{\cdot}8^0 - 62{\cdot}3^0$ hervorrufen und bedingen, ist auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse von dem Zustande gelöster Salze in so weiten Konzentrationsgrenzen klar. Da aber die Drehung $[M]_D = 62{\cdot}3$ charakteristisch ist gerade für die zur Ionenspaltung besonders befähigten neutralen Tartrate, so ergibt sich der Schluß, daß schon die heteropolare Bindung in dem Salze an sich, bzw. schon das prädisponierte und latente Ion die Drehungsgröße des freien Ions beansprucht.

Nunmehr wollen wir an den Derivaten der α-Bromkampfer-π-Sulfosäure den Einfluß der Lösungsmittel auf die optische Drehung untersuchen. Die Zahl der veränderlichen Faktoren wurde hiedurch ganz wesentlich vermehrt. Durch die Wahl entsprechender Lösungsmittel konnte der „Dissoziationsgrad" der Elektrolyten (im Sinne der klassischen Theorie) weitestgehend

verändert werden. Durch weitgeführte Änderungen der Konzentration in jedem einzelnen Lösungsmittel ließ sich auch der Einfluß der Natur des Solvens und der Verdünnung auf die absoluten Werte der Molarrotation $[M]_D$ und deren Konstanz oder Inkonstanz verdeutlichen.

II. Solvens: Methylalkohol.

Tab. 2: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	3·4317	12·83	+ 5·09°	+ 67·4°	+ 297°
	1·7158	25·66	2·55°	67·6°	297°
	0·8579	51·32	1·29°	68·3°	301°
II.	1·3510	32·6	1·99°	67·0°	295°
	0·6755	65·2	0·99°	66·6°	293°
	0·3378	130·4	0·495°	66·6°	293°
III.	0·3006	146·5	0·81° ($l = 400$ mm)	67·4°	297°
IV.	0·2922	150·7	0·43°	66·9°	295°
V.	0·2862	153·9	0·78° ($l = 400$ mm)	68·1°	300°
VI.	0·2210	199·3	0·59° ($l = 400$ mm)	66·7°	294°
VII.	0·1984	222	0·53° ($l = 400$ mm)	66·8°	294°
VII.	0·1028	428	0·28° ($l = 400$ mm)	68·1°	300°
VIII.	0,0816	539	0·12°	66·9°	294°
			Mittelwert . .	67·4°	+ 297°

Auch in Methylalkohol gelangen wir zu einem Mittelwert für die Molarrotation des Salzes. Gesetzt den Fall, wir hätten wiederum eine vollständige Ionenspaltung vor uns, dann müßten wir nunmehr dem optisch aktiven Anion $C_{10}H_{14}BrO.SO_3^-$ die Molekularrotation $[M]_D = 297°$ zubilligen, es hatten aber die wässerigen Lösungen übereinstimmend die Molardrehung $[M]_D = 273°$ ergeben. Anderseits, wenn wir, im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie, eine mit der Verdünnung fortschreitende (unvollständige) Ionenspaltung annehmen und nun die Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ mit den $[M]_D$-Werten zu verknüpfen suchen, so würde folgendes resultieren: Es beträgt bei einer Verdünnung $v = 12{\cdot}8\,l$ der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ etwa 0·5, während bei $v \sim 540$ der α-Wert angestiegen ist auf $\alpha =$ etwa 0·9 (bezogen auf starke Salze des Tetraäthylammoniums). Während also die Dissoziation von 50% auf 90% ansteigt, ändert sich praktisch die Molekularrotation $[M]_D$ nicht.

Tab. 3: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	3·3695	9·79	+ 8·79°	+ 119·0°	+ 391°
II.	1·9705	16·75	5·10°	117·6°	388°
I.	1·6847	19·59	4·38°	118·2°	390°
II.	0·9852	33·5	2·56°	118·1°	390°
I.	0·8423	39·18	2·29°	118·7°	392°
II.	0·4926	67·0	1·28°	118·1°	390°
			Mittelwert . .	118·2°	390°

Wenn in Tab. 2 der typische binäre Elektrolyt (das Salz) im Verdünnungsintervall $v = 12{\cdot}8$ bis $539\,l$ praktisch eine konstante Drehung $[\alpha]_D$ bzw. $[M]_D$ aufwies, so ist auch der typische Nichtelektrolyt (Tab. 3) indifferent gegen eine Verdünnung von $v = 9{\cdot}8$ bis $67\,l$.

III. Solvens: Äthylalkohol.

Tab. 4: α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	3·3630	13·09	+ 5·35°	72·3°	319°
I.	1·6815	26·18	2·68°	72·5°	319°
II.	1·5670	28·1	2·40°	72·2°	318°
I.	0·8408	52·3	1·33°	71·9°	317°
II.	0·7835	56·2	1·25°	72·5°	319°
III.	0·4730	93·1	0·75°	72·1°	317°
II. u. IV.	0·3596	122·4	0·57°	$72{\cdot}0_5$°	317°
III. u. IV.	0·2162	203·5	$0{\cdot}34_5$°	72·5°	319°
IV.	0·1637	269	0·26°	72·3°	318°
V.	0·1244	354	0 20°	73·1°	322°
			Mittelwert . .	72·3°	318°

Tab. 5: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	3·7410	8·82	+ 10·32°	125·4°	414°
I.	1·8705	17·64	5·16°	125·4°	414°
II.	1·5330	21·5	4·20°	124·5°	411°
III.	1·4245	23·2	3·91°	124·8°	412°
II.	0·7665	43·0	2·11°	125·1°	413°
III.	0·7123	46·3	1·96°	125·1°	413°
III.	0·3561	92·6	$0{\cdot}97_5$°	124·5°	411°
			Mittelwert . .	125°	413°

Wiederum erweisen sich sowohl das Salz (Tab. 4) als auch der Nichtelektrolyt (Tab. 5) in ihrem Drehungsvermögen unabhängig von der Verdünnung, obwohl beim Salz die Verdünnung von $v = 13{\cdot}1$ auf $v = 354$ ansteigt. Hiebei verändert sich der

klassische Dissoziationsgrad $\left(\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}\right)$ etwa von $100\,\alpha_{13} = 25$—$30\,\%$ auf $100\,\alpha_{354} = 60$ bis $65\,\%$. Gehen wir von der Annahme aus, daß das Salz an sich vollständig in Ionen zerfallen ist, dann scheint die Erwartung berechtigt zu sein, bei einer Verdünnung $v = 300$—400 in Alkohol diese Ionen in einem Zustand der Freiheit zu finden, der ähnlich demjenigen in Wasser, z. B. bei $18\,l$, wäre. Für das Drehungsvermögen wäre also in beiden Fällen ein ähnlicher Wert zu erwarten. Das Experiment ergab aber in Wasser ($v = 18{\cdot}85$) $[M]_D = 274^0$, während in Alkohol ($v = 354$) $[M]_D = 322^0$ gefunden wurde.

IV. Solvens: *n*-Butylalkohol.

Tab. 6: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2·2460	19·6	+3·63°	73·5°	+324°
1·4005	31·4	2·27°	73·4°	324°
1·1855	37·1	1·93°	74·0°	326°
0·8010	55·0	1·29°	73·2°	322°
0·6435	68·4	1·04°	73·5°	323°
0 6320	69·7	1·02°	73·4°	323°
0·3022	145·6	$0{\cdot}48_5$°	73·0°	321°
0·1865	236	0·30°	73·1°	322°
		Mittelwert . .	73·4°	323°

Tab. 7: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$. (Schwer löslich.)

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1·0465	31·5	+2·94°	127·7°	421°
0·8375	39·4	2·32°	125·9°	416°
0·6230	53·0	1·75°	127·7°	421°
0·3860	85·5	1·08°	127·2°	420°
0·3295	100·0	0·93°	128·3°	423
		Mittelwert .	127·4°	421°

V. Solvens: Isobutylalkohol.

Der Isobutylalkohol war ein synthetisches Produkt der Höchster Farbwerke. Nach scharfem Trocknen mit K_2CO_3 betrug sein Siedepunkt 108°.

Tabelle 8. α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1·7705	14·9	+2·69°	+69·1°	+304°
1·6350	26·4	2·50°	69·5°	307°
1·0140	43·4	1·55°	69·5°	306°
0·9460	46·6	1·49°	71·6°	315°
0·6815	64·6	1·04°	69·4°	305°
0·4385	100·4	0·67°	69·5°	306°
0·3220	136·8	0·49°	69·2°	305°
0·2735	161·0	0·41°	68·1°	300°
		Mittelwert . .	69·5°	306°

Tab. 9: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	v	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1·1235	29·4	+3·11°	+125·8°	+415°
0·8350	39·5	2·30°	125·2°	413°
0·8140	40·5	2·25°	125·6°	414°
0·7350	44·9	2·01°	124·3°	410°
0·7325	45·1	2·02°	125·3°	414°
0·5320	62·0	1·45°	123·9°	409°
		Mittelwert . .	+125·2°	413°

Das allgemeine Verhalten beider Verbindungen in *n*-Butylalkohol und Isobutylalkohol gegenüber der Konzentrationsänderung der Lösungen entspricht demjenigen in Methyl- und Äthylalkohol, d. h. die Molekulardrehung $[M]_D$ ist sowohl für das Salz als auch für den Nichtelektrolyten von der Verdünnung nahezu unabhängig. Die beiden Alkohole sind aber relativ gute Ionisierungsmittel für Salze.

In der nachstehenden kleinen Zusammenstellung geben wir die konstanten $[M]_D$-Werte in den hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wieder:

	Wasser	CH_3OH	C_2H_5OH	n—C_4H_9OH	i—C_4H_9OH
Salz: $C_{10}H_{14}BrO.SO_3.N(C_2H_5)_4$	+273°	297°	318°	323°	306°
Nichtelektrolyt: $C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$	—	390°	413°	421°	413°

In der homologen Reihe der normalen Alkohole nehmen die Drehungswerte mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zu, sowohl beim Salz wie beim Nichtelektrolyten.

Beachtenswert ist der Unterschied der Molekularrotationen für jeden der beiden gelösten Stoffe in den zwei isomeren Alkoholen *n*-Butyl- und Isobutylalkohol, und zwar $[M]_D = 323°$ zu 306° bzw. 421° zu 413°. Einen anderen Typus dem chemischen Charakter nach stellen die folgenden zwei Lösungsmittel — Essigsäureanhydrid und Azetonitril — dar (Tab. VI und VII).

VI. Solvens: Essigsäureanhydrid.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde über frisch geglühtem K_2CO_3 destilliert (Siedep. 138·8°).

Tab. 10: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I. 2·2055	19·97	+3·67°	+75·6°	+333°
1·1027	39·93	1·83°	75·4°	332°
0·5514	49·86	0·90°	74·2°	327°
II. 1·8535	23·76	3·06°	75·0°	330°
0·9267	47·52	1·52°	74·6°	328°
0·4633	95·0	0·77°	75·5°	333°
III. 1·1490	38·3	1·86°	73·6°	324°
IV. 0·9855	44·7	1·61°	74·3°	327°
0·4928	89·3	0·82°	75·6°	333°
0·2464	178·6	0·41°	75·6°	333°
0·1232	357	0·20°	73·8°	325°
		Mittelwert . .	75°	329°

Tab. 11: α-Bromkampfersulfosäurechlorid.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	1·5700	21·0	+4·43°	+128·3°	+423°
II.	1·1920	27·7	3·36°	128·1°	423°
III.	0·8335	39·6	2·36°	128·7°	425°
I.	0·7850	42·0	2·21°	128·0°	422°
II.	0·5960	55·4	1·68°	128·1°	423°
III.	0·4167	79·2	1·19°	129·8°	428°
I.	0·3925	84·0	1·12°	129·7°	428°
			Mittelwert . .	128·7°	425°

VII. Solvens: Azetonitril CH_3CN.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde über Phosphorpentoxyd destilliert (Siedep. 92·3°).

Tab. 12: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·4297	18·1	+3·80°	+71·1°	+313°
	1·2148	36·2	1·91°	71·5°	314°
	0·6074	72·5	0·94°	70·3°	310°
II.	1·1365	38·8	1·78°	71·2°	314°
	0·5682	77·5	0·89°	71·2°	313°
	0·2841	155·0	0·44$_5$°	71·2°	313°
II. u. IV.	0·1447	304·4	0·23°	72·2°	318°
III.	0·4575	96·3	0·71°	70·7°	311°
	0·2287	192·5	0·35°	69·6°	306°
			Mittelwert . .	71·0°	312°

Tab. 13: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	1·6730	19·7	+4·34°	+117·9°	+389°
	0·8365	39·45	2·17°	117·9°	389°
	0·4182	78·9	1·09°	118·5°	391°
II.	1·5010	22·0	3·89°	117·8°	389°
	0·7505	44·0	1·95°	118·1°	390°
			Mittelwert . .	118°	390°

Der Typus der in Tab. VI und VII benutzten Lösungsmittel weicht wesentlich von den Alkoholen ab. Als Ionisierungsmittel für binäre Salze ist insbesondere das Azetonitril (Diel.-Konst. $\varepsilon = 38$, also größer als für Methylalkohol, Tab. II) beachtenswert. Obgleich wir die Verdünnung von $v = 18{\cdot}1$ bis 304 l verändert haben, ist die Drehungsgröße $[M]_D$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant geblieben. Eine etwaige Änderung des Dissoziationsgrades hat also wiederum keine Rückwirkung auf die $[M]_D$-Werte.

Die nächste Gruppe von Lösungsmitteln betrifft nur die sogenannten Isolatoren bzw. die Kohlenwasserstoffe, deren Ionisierungsvermögen für Salze und deren Dielektrizitätskonstanten äußerst gering sind (Tab. VIII bis XI).

VIII. Solvens: Chloroform.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde mit Natrium getrocknet und destilliert.

Tab. 14: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·0890	21·1	+3·23°	+70·3°	+309°
	0·3917	112	0·61°	70·8°	312°
II.	1·4250	30·9	2·23°	71·2°	314°
III.	1·3985	31·5	2·23°	72·5°	319°
	0·6992	63·0	1·11°	72·2°	318°
IV.	0·6880	65·9	1·06°	72·1°	318°
V.	0·6585	66·9	1·03°	71·1°	313°
	0·3292	133·8	0·51°	70·4°	310°
VI.	0·1771	248·5	0·28°	71·9°	316°
VII.	0·0697	632·2	0·11°	71·7°	316°
			Mittelwert . .	71·5°	315°

Die Flüchtigkeit des Lösungsmittels bereitet natürlich bei der Arbeit einige Schwierigkeiten, bzw. bedingt Konzentrations- und Ablesungsfehler.

Tab. 15. α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·5720 [14]	17·1	+7·36°	+130·1°	+429°
	1·2860	34·2	3·69°	130·4°	430°
	0·6430	68·5	1·84°	130·1°	429°
II.	2·2035	20·0	6·30°	130·0°	429°
	1·1017	40·0	3·16°	130·4°	430°
	0·5508	80·0	1·59°	131·2°	423°
III.	1·3380	24·7	3·83°	130·1°	429°
	0·3330	99·1	0·95°	129·7°	428°
			Mittelwert . .	130·2°	430°

Das allgemeine Bild vom Verhalten beider Stoffe in dem ganz schlechten Ionisierungsmittel Chloroform (Diel.-Konstante $\varepsilon = 4{\cdot}95$) entspricht vollständig demjenigen in den guten Ionisatoren, z. B. in den Alkoholen. Das Salz zeigt wiederum praktisch ein konstantes Drehungsvermögen, obgleich $v = 21$ bis $632\,l$ beträgt. Das elektrolytische Leitungsvermögen ist äußerst gering, die Ionenkonzentration also verschwindend klein; dazu kommt noch die Wahrscheinlichkeit einer Bildung von assoziierten Salzmolekeln in Chloroform (vgl. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten usw., Dresden 1923, S. 192 ff). Trotzdem ergibt die polarimetrische Messung folgende konstante Werte für $[M]_D$ in:

	$CHCl_3$	CH_3CN	C_2H_5OH
$C_{10}H_{14}BrO.SO_3N(C_2H_5)_4$. . . .	+315°	312°	318°

Die nächste Tab. IX vervollständigt diese Anomalie, indem wir ein Gemisch von Chloroform mit Benzol als Lösungsmittel wählen und die Diel.-Konstante auf $\varepsilon = 4{\cdot}2$ herabdrücken.

[14] Für das Chlorid bei $c = 5{\cdot}486$ fanden Kipping u. Pope, l. c., $[\alpha]_D^{14} = +131°$, also praktisch identisch mit den obigen Werten.

IX. Solvens: Chloroform (3 Vol.) + Benzol (1 Vol.).

Tab. 16: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·2165	19·9	+ 3·53°	+ 72·4°	+ 319°
	1·1082	39·7	1·77°	72·6°	320°
	0·5541	79·5	0·89°	73·1°	322°
II.	1·3450	32·7	2·15°	72·7°	320°
	0·3362	131·0	0·53°	71·7°	316°
	0·1681	262·0	0·27°	73·0°	322°
III.	0·6515	67·6	1·03°	71·9°	317°
	0·1628	270·5	0·26°	72·6°	320°
			Mittelwert . .	72·5°	319°

Dieser Mittelwert fordert zu Vergleichen auf; wir finden praktisch dieselbe Molardrehung für das Salz in

	Äthylalkohol	*n*-Butylalkohol	Chloroform	Chloroform + Benzol
$[M]_D =$	+ 318°	+ 323°	+ 315°	+ 319°

Daß in diesen so verschiedenen Lösungsmitteln das Salz gänzlich in seine Ionen dissoziert, bzw. die gleiche Menge und gleiche Art von Ionen $C_{10}H_{14}BrO.SO_3^-$ bilden sollte, erscheint wohl ausgeschlossen. Man vergegenwärtige sich nur den Zustand des Salzes z. B. in Äthylalkohol etwa bis $v = 300$ (mit $100\,\alpha \sim 60\,\%$) mit demjenigen in Benzol + Chloroform (etwa bei $v = 20$), wo osmotisch eine Molekularassoziation und elektrolytisch eine ganz geringe und stufenweise Ionenspaltung vorliegen dürfte.

Beachtet man, daß hier der optisch aktive Körper ein typischer Elektrolyt ist, so könnte man in diesem Fall mit J. H. van't Hoff (Lagerung der Atome im Raume, III. Aufl., 1908, S. 79) resigniert sagen: „Mehr ist indes nicht zu schließen, als daß, wie auch in anderen Fällen, die der Ionenspaltung fähigen Körper oft schon, ohne wirklich gespalten zu sein, in ihren physikalischen Eigenschaften den Spaltungsprodukten nahestehen."

Tab. 17: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	α_D	$[M]_D$
I.	2·3665	13·94	+ 6·48°	+ 124·4°	+ 411°
	1·1832	27·89	3·25°	124·9°	412°
II.	1·3850	23·83	3·80°	124·7°	412°
	0·6925	47·65	1·91°	125·4°	414°
	0·3462	95·32	0·95°	124·7°	412°
III.	0·7350	44·90	2·04°	126·2°	416°
	0·3675	89·8	$1{\cdot}02_5°$	126·8°	418°
			Mittelwert . .	125·3°	414°

Als nächstes Lösungsmittel aus der Gruppe der sogenannten Isolatoren wählen wir den Kohlenwasserstoff $C_2H_2Cl_4$, Tetrachloräthan. Für die üblichen Salze ist es ein schlechtes Lösungs-

mittel; seine Dielektrizitätskonstante ist relativ gering ($\varepsilon = 8{\cdot}15$), die Werte der elektrolytischen Leitfähigkeit von tetraalkylierten Ammoniumsalzen zwischen $v = 10$ bis 200 bewegen sich zwischen $\lambda_v = 3$ bis 4.

X. Solvens: Tetrachloräthan.

Das Wackersche Präparat wurde mit frisch geglühtem K_2CO_3 behandelt und destilliert, die benutzte Fraktion hatte den Siedep. 145·8°.

Tab. 18: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	M_D
I.	2·6570	16·6	+4·43°	+75·8°	+334°
	1·3285	33·1	2·11°	75·3°	332°
II.	1·4650	30·04	2·43°	75·4°	332°
	0·7325	60·1	1·21°	75·1°	331°
III.	0·3055	48·6	1·49°	74·8°	329°
	0·4527	97·2	0·75°	75·3°	332°
	0·2264	194·5	0·37°	74·3°	327°
IV.	0·7065	62·3	1·17°	75·3°	332°
	0·3532	124·7	0·58°	74·6°	329°
V.	0·4585	96·4	0·76°	75·3°	332°
	0·2292	192·1	0·38°	75·3°	332°
			Mittelwert . .	75·3°	332°

Tab. 19: α-Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·4015	13·74	+7·01°	+132·7°	+438°
	1·207	27·5	3·52°	133·2°	440°
	0·6003	55·0	1·75°	132·5°	437°
II.	1·7935	18·4	5·24°	132·8°	438°
	0·8967	36·6	2·63°	133·3°	439°
III.	1·5380	21·5	4·49°	132·7°	438°
	0·7690	42·9	2·25°	133·0°	439°
			Mittelwert . .	132·8°	438°

XI. Solvens: Schwefelkohlenstoff (1 Vol.) + Alkohol (1 Vol.).

Schwefelkohlenstoff „Kahlbaum“ wurde mit Quecksilber geschüttelt, dann mit Paraffin und Phosphorpentoxyd destilliert.

Tab. 20: α-Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·7925	15·8	+5·16°	+84·0°	+370°
	1·3962	31·54	2·58°	84·0°	370°
	0·6981	63·1	1·28°	83·3°	367°
II.	1·2505	35·2	2·29°	83·2°	367°
	0·3126	141	0·58°	84·3°	371°
III.	0·9340	47·2	1·73°	84·2°	371°
	0·4670	94·3	0·87°	84·7°	373°
	0·2335	188·6	0·43°	83·7°	369°
			Mittelwert . .	84·0°	370°

(Das Bromkampfersulfosäurechlorid war in der Mischung schwer löslich.)

Beide Lösungsmittel (X und XI) zeigen wiederum dasselbe allgemeine Bild wie vorher (in VIII und IX). Im einzelnen sei der Mittelwert $[M]_D$ für das Salz besonders hervorgehoben, er liegt hier besonders hoch und zeigt eine Steigerung von $[M]_D = 273^0$ (in Wasser) auf $[M]_D = 370^0$ (in dem Gemisch $CS_2 + + C_2H_5OH$). Bemerkenswert ist der Umstand, daß dasselbe Salz in Tetrachloräthan und in Essigsäureanhydrid nahezu die gleichen Drehungen zeigt:

		Tetrachlor-äthan	Essigsäure-anhydrid
$C_{19}H_{14}BrO.SO_3.N(C_2H_5)_4$. . .	$[M]_D =$	332°	329°

Ersteres betrachten wir als ein äußerst schlechtes, das zweite als ein gutes Ionisierungsmittel.

In den voranstehenden 20 Tabellen haben wir ausführlich die Ergebnisse der Messungen an dem Tetraäthylammoniumsalz und dem Chlorid der Bromkampfersulfosäure besprochen. Es sei nachstehend noch ein kurzer Bericht über die polarimetrische Untersuchung der freien Bromkampfersulfosäure selbst mitgeteilt.

Die freie α-Bromkampfer-π-Sulfosäure $C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$. $M = 311$.

Schon früher (1894, l. c.) hatte ich experimentell gezeigt, daß die freie Säure in wässeriger Lösung bei $v = 30$ bis $120\,l$ polarimetrisch sich gleich verhält wie ihre Alkalisalze und Erdalkalisalze, indem $[M]_D = 273$ bis 270^0 betrug. Der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ wies allerdings Unterschiede auf, indem z. B. für $v = 30\,l$ folgende Dissoziation gefunden wurden:

Freie Säure	Na-Salz	$\frac{1}{2}[(C_{10}H_{14}BrO.SO_3)_2Ba]$
Dissoziiert zu 93 %	83 %	70 % (aus den Leitfähigkeitsdaten abgeleitet)
Gef.: $[M]_D = 273^0$	272^0	272^0

Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehungsgröße der freien Säure sollte nun im Zusammenhang mit den mitgeteilten Untersuchungen ebenfalls geprüft werden. Die Darstellung größerer Mengen von einer reinen kristallisierten Säure (vom Schmelzp. 195°) begegnete erheblichen Schwierigkeiten und führte zu Materialverlusten, die vermieden werden mußten. Infolgedessen wurde ein Präparat benutzt, das bei 173° schmolz (und etwa 6—7 % mehr Natronlauge verbrauchte). Diese Säure (M = 311 gesetzt) wurde in der Lösung vorher in das neutrale Natriumsalz verwandelt und polarisiert, hiebei resultierte im Mittel: $[\alpha]_D = +75{\cdot}3—75{\cdot}9^0$, also $[M]_D^{18} = +250^0—252^0$.

Die freie Säure ($M = 311$) ergab ihrerseits in Wasser:

Für $c = 2{\cdot}7535$ bis $0{\cdot}3085$ (oder $v = 11{\cdot}3$ bis $100{\cdot}8\ l$) im Mittel
$[\alpha]_D^{18} = +81{\cdot}1^0$ oder $[M]_D^{18} = 252^0$.

Geht man von dem obigen Wert für die reine Säure, d. h. $[M]_D = 273^0$ aus, so gibt ein Vergleich beider, daß das nicht ganz reine Präparat um 8·33% schwächer drehend ist, d. h. $\frac{273}{252} = 1{\cdot}0833$ den Faktor darstellt, mit welchem die mit der gegenwärtig benutzten Säure erhaltenen Drehungswerte multipliziert werden müssen, um auf den vollen Wert der reinen Säure zu reduzieren. Mit diesem Präparat wurden nun polarimetrische Messungen in weiten Verdünnungsgrenzen v und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Von einer Wiedergabe der zahlreichen Einzelbeobachtungen können wir absehen, da sie grundsätzlich dasselbe Bild ergaben, wie die bereits oben mitgeteilten Beispiele, d. h. einen von der Verdünnung ganz geringfügig abhängigen Mittelwert. Wir teilen daher den letzteren mit, wobei wir zugleich die Konzentrationsgrenzen angeben:

Tab. 21.

Lösungsmittel:	Wasser	CH_3OH	C_2H_5OH
Konzentration c	2·7535—0·3085	2·419—0·2348	2·7295—0·2957
Verdünn. v in Mol/l . .	11·3—100·8	12·9—132	11·4—105
Mittelwert $[M]_D^{18}$ . . .	+ 252°	274°	295°

Lösungsmittel:	$n-C_4H_9OH$	CH_3CN	$(CH_3CO)_2O$	$CHCl_3$
Konzentration c . . .	2·161—0·306	1·974—0·1985	2·361—0·3140	2·175—0·2585
Verdünn. v in Mol/l .	14·4—101·6	15·8—156·7	13·2—99·0	14·3—120
Mittelwert $[M]_D^{18}$ . .	305°	286°	301°	291°

Nachstehend geben wir diese Molekulardrehungen auch nach ihrer Reduktion (durch Multiplikation der obigen Mittelwerte mit dem Faktor 1·0833) wieder.

Tab. 22: Freie Säure in den verschiedenen Lösungsmitteln, verglichen mit dem Salz.

	in H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$n-C_4HOH$	CH_3CN	$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O$	$CHCl_3$
Beobachtet $[M]_D$	+252°	274°	295°	305°	286°	301°	291°
Reduziert auf 100%ige Säure	+273°	297°	319°	330°	310°	326°	315°
Gefunden für das Salz	+273°	297°	318°	323°	312°	329°	315°

Falls wir die an der freien Säure $C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$ ($M = 311$) beobachteten Drehungsgrößen — nach deren Reduktion auf eine 100%ige Säure — mit den entsprechenden

Größen des Ammoniumsalzes $C_{10}H_{14}BrO.SO_3N(C_2H_5)_4$, $M = 440$, vergleichen, so finden wir in den tabellierten Lösungsmitteln für beide aktiven Stoffe praktisch identische Werte. Hervorzuheben ist dabei jedoch, daß

1. die aktiven, gelösten Stoffe elektrochemisch zwei verschiedenen Typen angehören, indem das Salz ein typischer (heteropolarer) guter Elektrolyt, die Säure jedoch als eine Wasserstoffverbindung ein Pseudo-Elektrolyt (ich hatte 1923 die Bezeichnung „Kryptoelektrolyt" vorgeschlagen) ist und erst durch eine Solvation des H-Atoms zum richtigen Elektrolyten umgebildet wird (ein H-Ion, in Chloroform solvatisiert, erscheint wohl fraglich);

2. die Lösungsmittel — von Wasser bis Chloroform — in ihrer Ionisierungstendenz sich ganz wesentlich voneinander unterscheiden: das Wasser ist eines der typischen besten, das Chloroform eines der typischen schwächsten Ionisierungsmittel;

3. ungeachtet dieser grundsätzlichen Verschiedenheit im Bau und Wesen der gelösten Stoffe und der geprüften Lösungsmittel weisen Salz wie Säure in der obigen Tabelle die gleiche Molekulardrehung $[M]_D$ auf, wenn je ein bestimmtes Lösungsmittel in Betracht gezogen wird.

4. Da die Molekulardrehungen in jedem Einzelfall trotz weitgehender Konzentrationsänderungen praktisch als konstant angesehen werden können, muß diese Gleichheit nicht auf der Bildung und dem Vorhandensein der gleichen Konzentrationen der freien (optisch aktiven) Ionen (Anionen) beruhen, vielmehr muß angenommen werden, daß im Salz und in der Säure dieses Anion auch in einem latenten Zustande vorhanden sein kann und für die Größe der Drehung, nach Maßgabe der Natur des Solvens, direkt bestimmend ist. Das freie Anion hätte hienach dieselbe Drehung wie das im potentiellen Zustande im Molekularverbande noch zurückgehaltene. Das z. B. in Azetonitril gut leitende Salz und die in diesem Medium schlecht leitende Säure haben demnach die gleich große Molekularrotation $[M]_D = +312$ bis 310^0.

In diesem Zusammenhang sei auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß nach A. Hantzsch (Z. Elektrochem. *28*, 1923, S. 228) Sulfonsäuren „beständige echte Säuren" sind.

Ältere Untersuchungen nichtwässeriger Lösungen.

Die in den voranstehenden Tabellen 1—22 mitgeteilten Daten und die daran geknüpften Betrachtungen sind in vielerlei Beziehung abweichend von den eingebürgerten Vorstellungen und den bekannten Tatsachen. Es erscheint daher nicht unangebracht, in dem polarimetrischen Tatsachenmaterial, das in der Literatur über die nichtwässerigen Lösungen vorliegt, Umschau zu halten und in bezug auf das Landolt-Oudemanssche Gesetz kritisch zu durchmustern. Da es besonders die Alkaloide (bzw.

deren Salze) und organische Säuren (bzw. deren Salze) sind, die als Beweismaterial für das Gesetz gedient haben, so wählen wir für unsere Zwecke ebenfalls die Alkaloide und als Säure die Cholal-(oder Chol-)Säure, um deren Verhalten in Wasser und Alkohol miteinander zu vergleichen.

Tab. 23.

1. Kuprein $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2\,H_2O$, in absolutem Akohol, $c = 1$, $[\alpha]_D^{17} = +175{\cdot}5^0$ (Oudemans, Rec. Trav. chim. *8*, S. 153.)

„ Jodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HJ$ { in Wasser, $c = 0{\cdot}82$, $[\alpha]_D^{17} = 178{\cdot}4^0$; in Alkohol, $c = 0{\cdot}982$, $[\alpha]_D^{17} = 180{\cdot}0^0$ } auf das Alkaloid berechnet.

2. Chinin $C_{19}H_{21}N_2O . OCH_3 + 3\,H_2O$, in abs. Alkohol, $c \sim 2$, $[\alpha]_D^{15} = +167{\cdot}1^0$ (Oudemans, Lieb. Ann. *182*, 1876, S. 44 ff.)

„ Chlorhydrat Ch. HCl . . { in abs. Alkohol, $c \sim 2$, $[\alpha]_D^{17} = 169{\cdot}0^0$; in Wasser, $c \sim 2$, $[\alpha]_D^{17} = 163{\cdot}6^0$ } auf das Alkaloid berechnet.

3. Zinchoniin-Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . (COOH)_2 . aq.$ { in 97 % Alkohol $c \sim 2$, $[\alpha]_D^{15} + 23{\cdot}5^0$ | in Chloroform-Alkohol $+23{\cdot}1^0$ | in Wasser $+22{\cdot}6^0$ } (Hesse, L. Ann. *209* 1881, S. 68)

4. Konchinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$ = Konch.:

	Chlorhydrat Konch. HCl	Jodhydrat Konch. HJ	Bromhydrat Konch. HBr	Nitrat Konch. HNO_3	Perchlorat Konch. $HClO_4$
$c \sim 2$, in Wasser $[\alpha]_D = +205{\cdot}3^0$	—	—	—	—	—
$t \sim 16^0$ in abs. Alkohol $[\alpha]_D = 206{\cdot}4^0$	$162{\cdot}2^0$	$181{\cdot}8^0$	$190{\cdot}0^0$	$175{\cdot}0^0$
auf freies Alkaloid ber. $229{\cdot}3^0$ / $230{\cdot}5^0$	$229{\cdot}5^0$	$229{\cdot}1^0$	$228{\cdot}6^0$	$231{\cdot}4^0$

(Hesse, Liebigs Ann. *209*, 1881, S. 68.)

Diese als Beispiele für das Landolt-Oudemanssche Gesetz in wässerigen Lösungen dienenden Salze zeigen nun folgendes: beim Kuprein und Chinin sind das freie Alkaloid (als äußerst schwache Base) sowie das Salz in Wasser sowohl als auch in absolutem Alkohol gleich stark drehend; die verschiedenen Salze des Konchinamins geben in Wasser und Alkohol die identischen Drehungen; das Kinchoninoxalat weist in Wasser, Alkohol und Chloroform-Alkohol praktisch die gleichen $[\alpha]_D$-Werte auf — daß in allen diesen Beispielen die Ionenspaltung die gleiche wäre, kann wohl nicht behauptet werden —, es ist also nicht das freie Ion, welches die Drehung bedingt.

Eine andere Gruppe von Beispielen sei noch diskutiert, nämlich die Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$, deren Salze ebenfalls als Beleg für das Landolt-Oudemanssche Gesetz angeführt werden (vgl. J. H. van't Hoff, l. c., 1908, S. 78). Nachstehend geben wir eine Zusammenstellung der auf die freie Säure $C_{24}H_{40}O_5$ berechneten Drehungswerte $[\alpha]_D$ in Wasser und in alkoholischen Lösungen für die Konzentration $c = 2$.

Tab. 24.

Cholalsäure		Lösungsmittel	
Gelöste Stoffe	Natur der aktiven Stoffe	Alkohol	Wasser
Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5 + 2^1/_2 H_2O$	Halb-elektrolyt	$[\alpha]_D = 33 \cdot 9$	— (Hoppe-Seyler, J. prakt. Chem. (1) *89*, 1863, S. 266 ff.)
Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5OH$	Halb-elektrolyt	$[\alpha]_D^{23} = 34 \cdot 6$	— (Vahlen, Z. physiol. Chem. *21*, 1895, S. 253.)
Cholalsäure K—Salz $C_{24}H_{39}O_5 . K$	typischer Elektrolyt	$[\alpha]_D^{25} = 34 \cdot 2$	33·7 (Vahlen, l. c.)
Cholalsäure Na—Salz $C_{24}H_{39}O_5 . Na$	typischer Elektrolyt	$[\alpha]_D^{23} = 33\ 0$ (H.-S.)	32·3 (Vahlen, l. c.)
Cholalsäure Methylester $C_{24}H_{39}O_5 . CH_3$	Nicht-elektrolyt	$[\alpha]_D = 33 \cdot 0$ (H.-S.)	—

Wir haben in „verdünnter Lösung“ ($v \sim 20\ l$/Mol) äquivalente Mengen der optisch aktiven Stoffe vor uns. Darunter die beiden Säurearten als Halbelektrolyte, die beiden Alkalisalze und den Nichtelektrolyten (Methylester). Für die beiden typischen Salze in wässeriger Lösung gilt das ursprüngliche Landolt-Oudemanssche Gesetz, daß „äquivalente Mengen aller Salze des betreffenden Anions in verdünnter Lösung dasselbe Drehungsvermögen zeigen“ (Arrhenius-Euler, Lehrbuch der Elektrochemie, III. Aufl., 1915, S. 168). Die Deutung, daß es die Ionen sind, welche diese Gleichheit des Drehungsvermögens der Salze bedingen, kam später hinzu. Unsere Zusammenstellung zeigt nun, daß praktisch das gleiche Drehungsvermögen gefunden wird 1. für alle 3 Arten von Körpern, d. h. bei den Elektrolyten, Halbelektrolyten und dem Nichtelektrolyten, 2. in Wasser und im erheblich schwächer ionisierenden Alkohol. Eine Zurückführung der Gleichheit von $[\alpha]_D$ auf die gleiche Ionendissoziation erscheint daher unzulässig, und der eventuelle Rückschluß — bei gleichem Drehungsvermögen von Elektrolyten und Halbelektrolyten in wässeriger sowie alkoholischer äquivalenter Lösung liegt eine gleiche (und nahezu vollständige) Ionenspaltung vor — wäre ein Fehlschluß. Augenscheinlich überlagert der Effekt des eigenartigen Typus dieser optisch aktiven Körper alle anderen Effekte, oder allgemeiner ausgedrückt: in Einzelfällen von optisch aktiven Körperklassen, namentlich mit ringgliedrigen Konfigurationselementen und einer stabilen, geschützten Stellung der asymmetrischen Kohlenstoffatome, kann das Drehungsvermögen nahezu unempfindlich werden gegen chemische bzw. elektrolytische Vorgänge (Ionenspaltung) an den vom aktiven Komplex entfernteren Stellen der Gesamtmolekel, die besondere Wirkung des drehenden Komplexes überwiegt die Änderung durch die Lösungsmittel (z. B. Solvatation), die Verdünnung u. ä.

Abschließend wollen wir noch eine Zusammenfassung der in den Tabellen 1—20 ermittelten Mittelwerte geben und daran

einige Betrachtungen über den Einfluß der Lösungsmittel anknüpfen.

Tab. 25: Zusammenstellung der Mittelwerte der Molekularrotation $[M]^{18}_D$:

Aktive Stoffe	I. H_2O	II. CH_3OH	III. C_2H_5OH	IV. Norm. C_4H_9OH
α-$C_{10}H_{14}BrO.SO_3.N(C_2H_5)_4$ . . . . *a*)	+ 273°	297°	318°	323°
α-$C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$ . . . . . *b*)	—	390°	413°	421°
Verhältnis $\frac{b}{a}$ =	—	1·313	1·300	1·303

Aktive Stoffe	V. Iso-C_4H_9OH	VI. $CH_3CO\diagdown O\diagup CH_3CO$	VII. CH_3CN	VIII. $CHCl_3$
α-$C_{10}H_{14}BrO.SO_3.N(C_2H_5)_4$ . . . . *a*)	306°	239°	312°	315°
α-$C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$ . . . . . *b*)	413°	425°	390°	430°
Verhältnis $\frac{b}{a}$ =	1·350	1·292	1·250	1·362

Aktive Stoffe	IX. $CHCl_3$ + + C_6H_6	X. $C_2H_2Cl_4$	XI. $CS_2 + C_2H_5OH$
α-$C_{10}H_{14}BrO.SO_3.N(C_2H_5)_4$ . . . . *a*)	319°	332°	370°
α-$C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$ . . . . . *b*)	414°	438°	—
Verhältnis $\frac{b}{a}$ =	1·298	1·319	im Mittel 1·3097

Das Bemerkenswerte an dieser Zusammenstellung scheint mir die Tatsache zu sein, daß die Molekularrotationen der beiden elektrochemisch so verschiedenen Stoffe (des heteropolar gebauten Salzes und des als homöopolar angesehenen Säurechlorids) in den mannigfaltigen Lösungsmitteln in einem nahezu konstanten Verhältnis zueinander stehen, d. h. $\frac{[M]_D - \text{Chlorid}}{[M]_D - \text{Salz}} = 1{\cdot}31$.

Besonders auffallend ist es, daß einerseits z. B. der Methylalkohol als wasserähnliches Medium, anderseits das Chloroform-Benzolgemisch oder Tetrachloräthan übereinstimmend sich verhalten, indem sie zahlenmäßig gleichsinnig die Molekularrotationen beeinflussen. Betrachten wir im einzelnen die absoluten Werte der molekularen Drehung des Salzes, so finden wir nahezu gleiche Werte in folgenden Medien:

I. $\begin{cases} \text{in Äthylalkohol} \ldots [M]_D = 318^0. \\ \text{„ Chloroform} + C_6H_6 \ [M]_D = 319^0. \end{cases}$ II. $\begin{cases} \text{Azetonitril} \ldots [M]_D = 312^0, \\ \text{Chloroform} \ldots [M]_D = 315^0. \end{cases}$

III. $\begin{cases} \text{Essigsäureanhydrid}. \ [M]_D = 329^0, \\ \text{Tetrachloräthan} \ldots [M]_D = 332^0. \end{cases}$

Die oberen Medien, d. h. Äthylalkohol, Azetonitril und Azetanhydrid sind charakteristische Ionisierungsmittel, während die unteren Medien, d. h. Chloroform, sein Gemisch mit Benzol und $C_2H_2Cl_4$, ein ganz schlechtes Ionisierungsvermögen haben. Wenn nun ungeachtet dessen die Wechselbeziehung Chlorid:Salz so wenig von dem Solvens beeinflußt wird, so würde dies am einfachsten durch die Annahme gedeutet werden können, daß die Konstitution des Komplexes $C_{10}H_{14}BrO.SO_2$, einerseits im Salz, anderseits im Chlorid, der für das Verhalten der ganzen Molekel maßgebende Faktor ist. Diese Konstitution im heteropolaren Salz — als Anion $C_{10}H_{14}BrO.SO_2{-}O^-$..... — ist von Anfang an festgelegt; das Vorhandensein dieses Komplexes, gleichgültig ob als freies Ion oder nur präformiert, bestimmt dann die Drehungsgröße. Im homöopolaren Chlorid könnte dann die Molekel $C_{10}H_{14}BrO.SO_2{-}Cl$ als ganzes die Rotation bestimmen.

Es wäre dann noch die Frage zu diskutieren, welche Umstände bzw. physikalischen Eigenschaften die gleichsinnige Verschiebung der Drehungsgröße von Lösungsmittel zu Lösungsmittel bedingen? (Vgl. Tab. 26.)

Wir haben die Lösungsmittel in der aufsteigenden Reihenfolge der Molarrotationen $[M]_D$ für das Tetraäthylammoniumsalz geordnet. Ausgehend von Wasser mit dem geringsten $[M]_D$-Wert und der nahezu vollständigen Ionenspaltung des Salzes sollte dann für die allmählich ansteigende Drehung die immer mehr zurücktretende Ionenspaltung maßgebend sein. Da die letztere für den gewählten Salztypus erfahrungsgemäß von der Größe der Dielektrizitätskonstante ε der Lösungsmittel abhängt, so sollten — wenigstens in großen Zügen — auch die Dielektriz.-Konstanten in absteigender Linie der obigen Reihenfolge sich einordnen. Dies ist nicht der Fall. Ein Zusammenhang mit den Dipolmomenten μ ist ebenfalls nicht zu erkennen. Auch in der Reihe der spezifischen dielektrischen Polarisation $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{d}$ ist keine Regelmäßigkeit in bezug auf die Beeinflussung der $[M]_D$-Werte zu bemerken. Am ehesten ist noch ein teilweiser Parallelismus im Gang zwischen $[M]_D$ einerseits mit der Gesamtpolarisation $P_\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\frac{M}{d}$, anderseits mit der Molekularrefraktion $R_D = \left(\frac{n_D{}^2-1}{n_D{}^2+2}\right) \cdot \frac{M}{d}$ bzw. dem Brechungsindex $n_D{}^{20}$ der Medien zu erkennen. Dieser Parallelismus zwischen Lichtbrechung (n_D und R_D) und optischer Drehung in den tabellierten Lösungsmitteln tritt am deutlichsten im Falle des Chlorids

Tab. 26. Molekularrotationen und physikalische Eigenschaften der Lösungsmittel.

		H_2O	CH_3OH	CH_3CN	C_2H_5OH	$CHCl_3$	n-C_4H_9OH	$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}>O$	$C_2H_2Cl_4$
$N(C_2H_5)_4.O_3S.OBrC_{10}H_{14}$	$[M][^{18}_D =$	273°	< 297°	< 302°	< 318°	≥ 315°	< 323°	< 329°	< 332°
$ClO_2S.OBrC_{10}H_{14}$	$[M]^{18}_D =$	—	390°	= 390°	< 413°	< 430°	> 421°	≤ 425°	< 438°
Dielektriz.-Konstante der Medien	$\varepsilon =$	81·1	31·2	36·4 (38·8)	25·8	5·2	15·4 (19·2)	20·7	8·15
Dipolmomente der Medien* . . .	$\mu \times 10^{18} =$	≤1·70 (0·8–2·14)	~ 1·73 (0·34)	~1·30 (3·94)	~ 1·72 – 0·43	~ 1·0	~ 1·65	2·97	—
$R_D = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{M}{d}$		3·6	< 8·21	<11·1	<12·7	<21·14	<22·2	<22·4	< 30·7
Molargewicht M		18	<32	<41	<46	<119·5	>74	<102	<167·8
$P_\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right).\frac{M}{d}$ **		17·3	<36·7	<48·5	<52·1	>46·8	<76·4	<81·9 (80·0)	> 76·3
$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$		0·965	<1·15	<1·17	>1·13	>0·392	<1·03	>0·804	>0·454
n^{20}_D		1·3329	>1·3290	<1·3460	<1·3623	<1·4467	>1·40	≥1·3904	<1·495

* Anmerkung während der Korrektur: Unter Verwendung der Beziehung $\frac{[\alpha]}{r^2+2} = K$, die von K. L. Wolf und H. Volkmann in einer jüngst veröffentlichten Untersuchung (Z. physik. Chem. Abt. B, *3*, 1929, S. 139) belegt wird, gibt $C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$ folgende Werte:

	H_2O	CH_3OH	CH_3CN	C_2H_5OH	$CHCl_3$	n-C_4H_9OH	$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}>O$	$C_2H_2Cl_4$
$\frac{[\alpha]_2}{n^2_D+2}$	—	31·4	31·0	32·4	31·8	32·1	32·7	31·4

** Eine vorzügliche kritische Zusammenfassung der dielektrischen Daten gibt Wo. Ostwald, Koll. Z. XLV, 56, 1928.

$C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$ in Erscheinung: Je größer der Brechungsindex des betreffenden Mediums ist, um so größer ist für denselben Lichtstrahl das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ (oder $[M]_D$) des gelösten optisch aktiven Kampferkomplexes. Es entsteht der Eindruck, als ob das betreffende Lösungsmittel in Form einer Solvathülle[15], sei es chemisch oder elektrostatisch, die optisch aktiven Molekeln umgibt und dadurch die Abhängigkeit der $[\alpha]_D$-Werte von dem Lichtbrechungsvermögen hervortreten läßt.

Schlußergebnisse.

Um das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässerigen Lösungen nachzuprüfen, wurden

1. stark rechtsdrehende Stoffe polarimetrisch über ein weites Verdünnungsgebiet (die Verdünnung v bewegt sich zwischen 10 bis 500 l) untersucht, und zwar:

2. ein typisches binäres Salz — bromkampfersulfosaures Tetraäthylammonium, ein Halbelektrolyt — die Bromkampfersulfosäure, sowie ein Nichtelektrolyt — das Bromkampfersulfosäurechlorid, dazu wurden

3. Lösungsmittel von verschiedenem chemischen Charakter sowie von weit auseinander stehender Ionenbildungstendenz (von Wasser und den Alkoholen bis zu den Kohlenwasserstoffen) gewählt. Aus den Messungen ergab sich, daß

4. jeder der drei Stoffe in dem betreffenden Lösungsmittel eine von der Verdünnung praktisch unabhängige Molekulardrehung $[M]_D$ besitzt, wobei

5. der Zahlenwert von $[M]_D$ von Lösungsmittel zu Lösungsmittel, in invidueller Weise, variiert, jedoch

6. das Verhältnis der $[M]_D$-Werte für Salz (als Elektrolyt) und Chlorid (als Nichtelektrolyt) in den verschiedenen Lösungsmitteln nahezu konstant bleibt.

Da nun die Ionenbildung, d. h. der Grad der Dissoziation, und die Art der Ionen in den verschiedenen, ganz stark und ganz schwach ionisierenden Medien nicht gleich sein können, ferner, da für das Salz wie für das nichtdissoziierende Chlorid die gleiche Unempfindlichkeit des Drehungsvermögens von der Verdünnung gefunden wurde, und da das Verhältnis der $[M]_D$-Werte (s. Punkt 6) ebenfalls wenig veränderlich sich erwies, schließlich, da die absoluten $[M]_D$-Werte auch in guten (wasserähnlichen) Ionisierungsmitteln und bei hohen Verdünnungen die für wässerige Lösungen geltende Molekulardrehung des Ions $C_{10}H_{14}BrO.SO_3^-$ weit überragten, so erschien der Schluß naheliegend, daß

---

[15] Vgl. Walden, Ber. D. ch. G. *38*, 1905, S. 404.

7. nicht allein die freien Ionen in dem Salz (und in der Säure), sondern auch die in heteropolarer Bindung befindlichen, latenten oder noch nicht abdissoziierten Ionen die konstante Drehung hervorrufen,

8. die wechselnde Größe dieses Drehungswertes aber von dem Lösungsmittel — gleichwirkend auf die Ionen wie auf den optisch aktiven Komplex im Chlorid der Sulfosäure — verursacht wird.

9. Ein annähernder Parallelismus im Gang der Drehungswerte und des Lichtbrechungsvermögens in den einzelnen Lösungsmitteln läßt sich aufweisen.

Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse

Von

Ludwig Moser

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1929)

Die untenstehenden Betrachtungen beziehen sich nur auf solche Methoden, die im Laufe der ungefähr letzten 10 Jahre vornehmlich für die Bestimmung und Trennung von seltenen Elementen im hiesigen Institut ausgeführt wurden und die sich gut bewährt haben. Da diese Methoden größtenteils in den bisher erschienenen Mitteilungen (I—XV), die der Verfasser mit seinen Schülern ausgearbeitet hat, verstreut sind und daher schwerer überblickt werden können, so schien es angezeigt, über sie eine Übersicht unter Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen zu geben, und so aufzuzeigen, daß die dadurch geschaffene Verfeinerung und teilweise Vereinfachung der Gewichtsanalyse vielfach allgemeiner Anwendung fähig ist. Es sei gleich hervorgehoben, daß diese Methoden nicht nur für die Bestimmung seltenerer und seltener Metalle verwendbar sind, sondern daß sie auch häufig vorteilhaft zur gravimetrischen Bestimmung anderer Metalle herangezogen werden können, eine Aufgabe, die allerdings teilweise noch ihrer Lösung harrt und die bisher wegen Zeitmangel nicht experimentell überprüft werden konnte.

Diese neuen Methoden verdanken ihre Entstehung vielfach einfachen chemisch-physikalischen Erwägungen und bieten in dieser Hinsicht wieder ein Beispiel für den wertvollen Einfluß der theoretischen Chemie auf die Analyse, die heute ohne Kenntnis dieser grundlegenden Disziplin kaum richtig verstanden und noch weniger fortschrittlich bearbeitet werden kann.

Die Methoden lassen sich im Wesen in 5 Gruppen einteilen, denen folgende Gesichtspunkte zugrunde liegen:

1. Die zeitliche Hydrolyse. 2. Die Zurückdrängung der Hydrolyse. 3. Die Verwendung schwerlöslicher Metalladsorptionsverbindungen. 4. Die Sulfosalizylsäure als Komplexbildner. 5. Die thermische Dissoziation der Ammoniumhalogenide.

1. Die zeitliche Hydrolyse.

Die Bezeichnung zeitliche Hydrolyse rührt meines Wissens nach von Abegg her, dabei soll das Attribut andeuten, daß die Hydrolyse in dem heterogenen System nicht unmeßbar rasch, sondern erst nach und nach abläuft; sie kommt im

allgemeinen dann zustande, wenn ein Ion der zu hydrolysierenden Verbindung schwer löslich ist, wobei dann die Leitfähigkeit der Lösung in dem Maße zunimmt, als die Hydrolyse steigt. Analytisch gut verwertbar ist im allgemeinen die Hydrolyse schwacher Kationen, deren Konzentration von Haus aus wegen ihrer geringen Dissoziation eine kleine ist, wie z. B. Fe (III), Al, Cr (III), Sn (IV), Ti (IV), Zr, Th u. a. m., wobei die Reaktion unter Bildung des Metallhydroxyds oder eines schwerlöslichen basischen Salzes und von $H^{\cdot}$-Ion nach folgendem Schema verläuft:

$$TiCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows Ti(OH)_4 + 4\,HCl.$$

Durch Zusatz von viel H_2O und durch Erhöhung der Temperatur liegt das Gleichgewicht schließlich praktisch vollkommen auf der rechten Seite der Gleichung und man erzielt so vollständige Fällung.

Wir sehen also, daß die Abscheidung der festen Phase, hier des Kolloids TiO_2aq, in saurer Flüssigkeit nach und nach erfolgt und gerade in diesem Umstande liegt der große Vorteil dieser Art von Reaktionen für die analytische Chemie. Dadurch erfährt die zuerst hochdisperse feste Phase eine Vergrößerung ihrer Teilchen, wodurch sowohl die Neigung zur Hydrosolbildung und ihre Löslichkeit verringert, wie auch, was besonders wichtig ist, ihr Adsorptionsvermögen für Fremdionen kleiner wird. Natürlich handelt es sich dann im Einzelfall noch um die grundlegende Frage, ob trotz des Vorhandenseins eines bestimmten p_H die Abscheidung des Stoffes eine quantitative ist, und es ist die Aufgabe erst dann als gelöst zu betrachten, wenn man ein geeignetes Mittel gefunden hat, das zu einer solchen Endeinstellung von p_H führt, bei dem sicher vollständige Ausfällung des zu bestimmenden Ions stattfindet. So hat sich, um beim Beispiele des Titans zu bleiben, für die Hydrolyse von $TiCl_4$ ein Zusatz von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 bewährt, der zufolge Bildung von Hydrosulfation nach

$$K_2SO_4 + H^{\cdot} \rightleftarrows KHSO_4 + K^{\cdot}$$

eine partielle Bindung von $H^{\cdot}$ bewirkt [1].

Eine andere Möglichkeit, die Verringerung der $[H^{\cdot}]$ zu bewirken, liegt, wie schon lange bekannt ist, in der Verwendung der Salze schwacher oder flüchtiger Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure oder salpetrige Säure. Letztere wurde zuerst von E. Schirm zur Hydrolyse des Aluminiums empfohlen, der gleichzeitig darauf hinwies, daß die Fällung nur bei Abwesenheit größerer Mengen von Ammonsalzen quantitativ ist. Wir erkannten jedoch, daß auch bei Ausschluß von Ammonsalzen häufig im Filtrat etwas Aluminium ist, oder bei Übertragung dieser Methode auf das Beryllium, etwas vom letzteren nicht gefällt werde. Wir führten diese Erscheinung auf die Bil-

[1] Moser und Irányi, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 825, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 825.

dung einer geringen Menge von Salpetersäure zurück[2], die sich zufolge Oxydation der in der Lösung durch den Zerfall der salpetrigen Säure entstehenden Stickoxyde gebildet hat, was hauptsächlich dann der Fall ist, wenn diese nicht genügend rasch weggekocht werden. Entfernt man jedoch die gebildete salpetrige Säure in bekannter Weise[3] als Salpetrigsäuremethylester, dessen Siedepunkt schon bei -12^0 liegt, so wird die Fällung des Berylliums auf diesem Wege eine vollständige, und man kann es so in einfacher Weise von einer Anzahl Begleitelementen trennen[4].

Von diesen seien besonders die Trennung des Berylliums von Mangan, Zink und Kadmium, dann jene des Thalliums vom Eisen, Aluminium, Chrom und vom Titan, Zirkonium und Thorium hervorgehoben.

Eine neue Möglichkeit, die zeitliche Hydrolyse unter Erzielung einer definierten Endazidität durchzuführen, liegt in der Verwendung bestimmter Alkalihalogenid-Halogenatlösungen. Von den neun möglichen Systemen dieser Art der allgemeinen Form $5\,HX + HXO_3$ (wobei X = Cl, Br, J), wurde bisher nur die vollkommen neutralisierende Wirkung von $5\,KJ + KJO_3$ von Stock zur Fällung von dichtem $Al(OH)_3$ und später, allerdings mit weniger gutem Erfolge[5], von Glaßmann die Abscheidung des $Be(OH)_2$ auf diesem Wege empfohlen. Dagegen war bisher über die Wirkungsweise der übrigen Halogenid-Halogenatgemische in analytischer Hinsicht so gut wie nichts bekannt. Man kann nun diese neun Systeme in drei Gruppen einteilen, u. zw. in solche mit voller, solche mit mittlerer und in solche mit schwacher Neutralisationswirkung[6]. Von ihnen haben hauptsächlich die mit mittlerer (oder allenfalls schwacher) Neutralisationswirkung Bedeutung, da dabei die Abscheidung der Hydroxyde oder basischen Salze bestimmter Metalle noch im sauren Gebiet bei einem ganz bestimmten p_H schrittweise erfolgt, wodurch dichte Niederschläge, die wenig Fremdionen adsorbieren, erhalten werden und anderseits eine Trennung dieser Ionen von anderen, unter den Versuchsbedingungen nicht hydrolysierbaren Ionen bewerkstelligt werden kann. Dabei setzt man vorteilhaft noch etwas K_2SO_4 zu, über dessen Wirkung bereits oben gesprochen wurde.

Es wurde festgestellt, daß drei solche Systeme mit mittlerer Neutralisationswirkung vorhanden sind, nämlich HCl-$HBrO_3$, HBr-$HBrO_3$ und HBr-HJO_3.

Auf diesem Wege ist es möglich, das Titan vom Alumi-

---

[2] Moser und Singer Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 672, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 672.

[3] Fischer und Steinbach, Z. anorg. Chem. *78*, 1912, S. *34*.

[4] Moser und Singer, Monats. Chem. *48*, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 678.

[5] Glaßmann. Ber. D. ch. G. *34*, 1906, S. 3368. Moser und Singer, a. a. O.

[6] Moser und Irányi, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 625, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *131*, S. 625.

nium und Uran, und das Wismut vom Blei, Kupfer und Kadmium, zumeist schon bei einmaliger Fällung, quantitativ zu scheiden.

2. Die Zurückdrängung der Hydrolyse.

Als Beispiel für den entgegengesetzten Vorgang, wie er eben beschrieben wurde, mag die Destillation des Arsens als Arsen(III)chlorid in der vom Verfasser und J. Ehrlich[7] erdachten Art gebracht werden, wodurch es von allen Metallen getrennt werden kann. Dabei liegt das Arsen als $AsCl_3$ vor, das mit HCl und H_2O ein homogenes, flüssiges Gemisch bildet und dieses steht wieder im Gleichgewicht mit demselben dampfförmigen Gemisch. Da man nun $AsCl_3$ aus diesem Gemisch praktisch vollständig entfernen soll, so wird man trachten, solche Mittel anzuwenden, durch die der Partialdruck dieses Stoffes möglichst erhöht wird, was in einfacher Weise durch Steigerung der Temperatur und Zurückdrängung der Hydrolyse von $AsCl_3$ nach

$$As^{\cdots} + 3H_2O \rightleftarrows As(OH)_3 + 3H^{\cdot}$$

geschehen kann. Daher werden Zusatz von $H^{\cdot}$, am besten in Form von konzentrierter HCl, und Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen von $AsCl_3$ von Vorteil für die Lage des Gleichgewichtes sein. Eine weitere Störung des Gleichgewichtes im gewünschten Sinne wird dadurch erreicht, daß man das über der flüssigen Phase befindliche dampfförmige $AsCl_3$ durch Zuleiten von Luft ständig entfernt, wodurch zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes wieder $AsCl_3$-Moleküle in Dampfform übergehen müssen. Trotzdem aber genügen diese Vorkehrungen, wie verschiedene Versuche dargetan haben, nicht, um alles Arsen in einer angemessenen Zeit zu entfernen, und man bedarf noch eines Mittels, um dieses Ziel zu erreichen. Ein solches bietet sich in dem eigenartigen Verhalten mancher Stoffe, zu denen besonders das Kaliumbromid gehört, dessen günstige Wirkung auf den Verlauf der Destillation schon lange bekannt ist, jedoch falsch gedeutet wurde. Durch eigene Versuche wurde gezeigt, daß seine Wirkung als vornehmlich gegen die Hydrolyse gerichtet angesehen werden muß, und daß sie nicht katalytischer, sondern rein physikalischer Natur ist. Kaliumbromid hat nämlich die Eigenschaft, in H_2O löslich und in starker HCl praktisch unlöslich zu sein. Wird nun im Verlauf der Destillation die Flüssigkeit ärmer an HCl und relativ reicher an H_2O, so gehen KBr-Moleküle in Lösung, und in einer derartigen Lösung ist $AsCl_3$ praktisch unlöslich, wodurch dann auch seine hydrolytische Spaltung verhindert wird. Es handelt sich hier um eine ausgesprochene Löslichkeitsbeeinflussung, ein Vorgang, wie er unter der Bezeichnung des Aussalzens schon lange bekannt

[7] Moser und Ehrlich, Ber. D. ch. G., 55, 1922, S. 437.

ist und geübt wird. Daß diese Auffassung richtig ist, läßt sich dadurch erhärten, daß ganz andere Stoffe, sofern sie nur dieselben Löslichkeitseigenschaften wie KBr zeigen, sich ebenso verhalten; es seien hier nur $BaCl_2$, Milchzucker, Nitroprussidnatrium u. a. m. genannt. Durch alle diese Zusätze erreicht man schon bei Wasserbadtemperatur und bei Anwendung eines Luftstromes eine vollständige Destillation von $AsCl_3$, und es stimmt die Destillationskurve mit der theoretisch ermittelten Kurve vollkommen überein.

Die Dauer einer derartigen Destillation, durch die das Arsen von allen Metallen getrennt werden kann, beträgt kaum mehr als 30 Minuten, und es ist diese Bestimmung außerordentlich genau.

3. Die Bildung schwerlöslicher Metalladsorptionsverbindungen.

Die Bildung derartiger Verbindungen kann als Beispiel der Verwertung der sonst in der Analyse unwillkommenen Adsorption bezeichnet werden. Als geeigneter Stoff zur Herstellung von solchen Verbindungen dient die Gerbsäure (Tannin), die im reinsten Zustande und vollkommen aschenfrei vorliegen muß. Die Gerbsäure besitzt in wässeriger Lösung nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, so das ihre Hauptmenge als disperse Lösung mit negativ aufgeladenen Teilchen vorhanden ist. Wird nun zu einer solchen Lösung ein positiv geladenes Metallhydroxyd-Sol gebracht, so kommt es unter rascher Abnahme des Dispersitätsgrades zur Bildung der schwerlöslichen Metallhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindung, die sich für die quantitative Bestimmung vieler Metalle vorzüglich eignet. Demnach muß das Entstehen von solchen Adsorptionsverbindungen als Folge der entgegengesetzt elektrisch geladenen Teilchen von zwei in Wechselwirkung tretenden Kolloiden aufgefaßt werden, an deren Grenzflächen Adsorptionsvorgänge im Spiel sind, die das sich einstellende Adsorptionsgleichgewicht, besonders bei höherer Temperatur und Elektrolytzusatz unmeßbar rasch im gewünschten Sinne beeinflussen. Liegt das Metall nicht in Form einer dispersen Lösung seines Hydroxyds oder basischen Salzes, sondern in Ionenform als gelöstes Salz vor, dann bleibt die Fällung aus; so bildet z. B. Beryllium in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Azetation eine echte Lösung, die von Gerbsäure nicht gefällt wird; fügt man dagegen Ammoniak zu, so daß es zur Bildung von kolloidalem $Be(OH)_2$ kommt, so tritt ein Niederschlag auf, der der Berylliumhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindung entspricht.

Wegen der großen Empfindlichkeit eignet sich die Gerbsäuremethode sowohl für den Nachweis, wie auch ganz besonders für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Metallen, außerdem lassen sich eine Reihe von Trennungen mit großer Genauigkeit durchführen.

Da aus essigsaurer Lösung die dreiwertigen Metalle Eisen, Aluminium und Chrom, die vierwertigen Zinn, Titan, Zirkonium und Thorium, dann Vanadin, durch Gerbsäure gefällt werden, so kann man auf diesem Wege das Beryllium und zum Teil auch das Uran von ihnen trennen und bestimmen. Wolfram fällt sogar aus schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure aus, doch muß der Überschuß der letzteren durch Antipyrin niedergeschlagen werden, damit die Abscheidung dieses Metalles eine quantitative ist, ebenso lassen sich auch Titan und Molybdän so quantitativ bestimmen und von verschiedenen Stoffen trennen, was erst vor kurzem erkannt wurde. Weitere Arbeiten über diese ziemlich allgemein anwendbare Reaktion sind im Flusse und es wird nach deren Vollendung darüber berichtet werden.

4. Die Sulfosalizylsäure als Komplexbildner.

Die Neigung mehrwertiger Metallionen mit verschiedenen Oxysäuren und mit mehrwertigen Alkoholen Komplexe zu bilden wird schon seit langer Zeit für die Trennung verschiedener Metalle ausgenützt. So wird z. B. die Fähigkeit der Weinsäure, mit Eisen(III)- oder Aluminiumion solche lösliche Verbindungen zu bilden, mit Vorteil für die Trennung dieser beiden Metalle verwendet, von den Anionen wäre die Borsäure hervorzuheben, die durch Zusatz von Glyzerin oder Mannit in eine verhältnismäßig starke Säure verwandelt werden kann, die nun titrimetrisch bestimmbar ist. Andere bekannte organische Komplexbildner sind Zitronensäure, Milchsäure, Zuckersäure, Salizylsäure und noch manche mehrwertige Alkohole. Planmäßige in dieser Richtung angestellte Versuche haben in teilweiser Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen ergeben, daß zur Bildung von Komplexionen organische Verbindungen mit je einer Hydroxyl- und einer Karboxylgruppe nicht ausreichen, wohl aber dann, wenn mindestens drei solcher Gruppen vorhanden sind. Nun hat sich gezeigt, daß die Karboxylgruppe auch durch eine andere saure Gruppe, also durch die Sulfosäuregruppe ersetzbar ist, wobei dann die neue Verbindung, die z. B. aus Salizylsäure entsteht, die wertvolle Eigenschaft besitzt, wasserlöslich zu sein. Tatsächlich lassen sich mit der Sulfosalizylsäure $C_6H_3OH(1)COOH(2)SO_3H(5)$, die in einfacher Weise durch Sulfurieren der Salizylsäure mit H_2SO_4 darstellbar ist und auch im Handel in ziemlich reinem Zustande vorkommt, verschiedenen Trennungen von Metallen genau und einfach ausführen.

So bilden Eisen(III)-, Aluminium- und Titan(IV)ionen mit Sulfosalizylsäure lösliche Komplexe verschiedener Beständigkeit, und es fällt aus der ammoniakalischen Lösung mit H_2S nur FeS, Ti(IV) liefert erst beim Kochen dieser Lösung dichtes $TiO_2.aq$, während sich das komplexe Aluminiumsalz

überhaupt nicht verändert. Es kann wohl aus der neutralisierten Lösung mit Natriumphosphat als $AlPO_4$ niedergeschlagen werden, was aber wegen der ungünstigen analytischen Eigenschaften dieses Stoffes nicht zu empfehlen ist. Viel einfacher ist es — und hier zeigt sich wieder ein Vorteil der Sulfosalizylsäure gegenüber anderen organischen Komplexbildnern —, diese durch Behandlung mit Brom in schwerlösliches Bromphenol überzuführen, von diesem zu filtrieren und dann im Filtrat das Aluminium mit Ammoniak zu fällen [8] oder die Gerbsäure-Adsorptionsverbindung herzustellen.

Da auch Mangan ein ähnliches Komplexion bildet, das jedoch durch Phosphation in Anwesenheit von NH_4Cl quantitativ als $MnNH_4PO_4 . H_2O$ fällbar ist, so hat man ein Mittel, bei Gegenwart von Eisen und Aluminium, Mangan direkt zu bestimmen. In ähnlicher Weise läßt sich auch Magnesium direkt als $MgNH_4PO_4 . H_2O$ ausfällen [9].

Auch die Trennung des Eisens und Aluminiums von der Phosphorsäure läßt sich, wie seinerzeit gezeigt wurde, mit Hilfe der Sulfosalizylsäure glatt durchführen [9].

Versuche, das Titan vom Chrom und vom Vanadin zu trennen, sind auch bereits abgeschlossen; über sie und über einige andere Trennungen auf dieser Grundlage wird noch berichtet werden [10].

5. Die thermische Dissoziation der Ammoniumhalogenide.

Die Verwertung der thermischen Dissoziation der Ammoniumhalogenide zur Schaffung von Abrauchmethoden beruht im Wesen auf den Beobachtungen von A. Hantzsch [11] über die Natur der Halogenwasserstoffsäuren, wonach diese Pseudosäuren von homöopolarer Struktur und dann am stärksten sind, wenn sie nicht in wässeriger Lösung, also im elektrolytisch gespaltenen Zustand vorliegen. Die größere Aktivität von nicht dissoziiertem Halogenwasserstoff hat Hantzsch auf verschiedenen Wegen nachgewiesen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sie wurde aber auch durch eigene Versuche erwiesen, die schließlich zu der sehr einfachen Abrauchmethodik geführt haben.

Die Überlegenheit des trockenen Halogenwasserstoffes gegenüber seiner wässerigen Lösung läßt sich durch einen einfachen Versuch zeigen. So kann man selbst durch oftmaliges Eindampfen von $KClO_4$ mit wässeriger Jodwasserstoffsäure keine Reduktion des stabilen Perchloratmoleküls erzielen, während dies schon durch zweimaliges Abrauchen mit Ammoniumjodid im Tiegelluftbade glatt gelingt.

---

[8] Moser und Irányi, a. a. O.
[9] Moser und Brukl, Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 380.
[10] Moser, bisher nicht veröffentlichte Versuche.
[11] A. Hantzsch, Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 612.

Dabei ist die Stärke der drei Halogenwasserstoffe, d. h. ihre Tendenz zur Salzbildung, als die sie schon Berzelius bezeichnet hat, durch die Reihe HCl < HBr < HJ gekennzeichnet; sie bildet also einen Gegensatz zur Stärke derartiger wässeriger Säuren im elektrolytischen Sinne.

Während nun trockener HCl im Entstehungszustande, wie er durch die thermische Spaltung von NH_4Cl erhalten wird, $KClO_4$ nur bei Gegenwart von Platin rasch reduziert, erreicht man dasselbe Ergebnis ohne Platin mit HBr oder noch rascher mit HJ, woraus sich wieder die Überlegenheit der beiden letzteren gegenüber dem HCl ergibt. Wenn wir die Dissoziationstemperaturen der drei Ammoniumhalogenide bei Atmosphärendruck betrachten, so ergibt sich für NH_4Cl eine solche von 350°, für NH_4Br 860° und für NH_4J 440°, und da die Versuchstemperatur zwischen 300 und 400° liegt, so dürfen wir annehmen, daß NH_4Cl und NH_4J praktisch vollkommen dissoziiert sind, während dies für NH_4Br nur teilweise der Fall ist; die Spaltprodukte sind dabei NH_3 und HX. Um die Überlegenheit von HBr und HJ gegenüber HCl aufzuzeigen, muß man die thermischen Dissoziationskonstanten der drei Halogenwasserstoffe, die von Bodenstein und Geiger[12] für die Temperatur von 327° bestimmt wurden, also einer solchen, die etwa unserer mittleren Versuchstemperatur von 300—400° entspricht, kennen. Diese sind $k_{HCl} = 55 \cdot 0.10^{-8}$, $k_{HBr} = 3{,}2.10^{-10}$

$$k_{HJ} = 1{,}36.10^{-2},$$

woraus sich die entsprechenden Dissoziationsgrade in Prozenten zu $1{\cdot}5 . 10^{-6}$, $3{\cdot}5 . 10^{-3}$ und 18·9 ergeben. Aus diesen Werten erkennt man, daß HCl bei der Versuchstemperatur fast gar nicht, HBr ungefähr 2000mal und HJ 12millionenmal mehr zerfallen ist. Aus diesen Zahlen ergibt sich die bessere thermische Wirkung von HBr und HJ und es wird der aus ihnen entstehende Wasserstoff reduzierend auf das Perchloratmolekül einwirken können. Durch die Versuchsanordnung wird seine Wirkung noch erhöht, denn er muß die fein gepulverte Salzschichte passieren, wobei an den festen Grenzflächen des Salzes Adsorption stattfindet, die man nach Eucken bereits als Vorstufe einer chemischen Reaktion ansehen kann.

Man kann so durch bloß zweimaliges Abrauchen im Tiegelluftbade mit je 1·5—2 *g* NH_4J oder mit einem Gemisch aus dem billigeren NH_4Br und NH_4J sowohl Perchlorate wie auch Sulfate in die Alkalijodide überführen, oder aus den Erdkaliarsenaten das Arsen vollständig entfernen[13]. Außerdem wurde neuerlich gezeigt, daß man auf diesem Wege vorteilhaft die schwierige Trennung von Kiesel- und Zinnsäure vornehmen könne, wobei bei bloß zweimaligem Abrauchen eine volle Verflüchtigung des Zinns erzielt wird; in ähnlicher Weise

---

[12] Bodenstein und Geiger, Z. physikal. Chem. *49*, 1904, S. 80.
[13] Moser und Marian, B. D. ch. G. *59*, 1926, S. 1635.

läßt sich aus einem Gemisch von Blei- und Bariumsulfat das erstere vollkommen entfernen. Über diese und noch einige andere Bestimmungen auf ähnlicher Grundlage wird noch gelegentlich berichtet werden [14].

Umgekehrt kann man durch ein Gemisch aus 3 Gewichtsteilen NH_4Cl und 1 Gewichteil $(NH_4)_2SO_4$ eine Reihe von durch H_2SO_4 zersetzbaren Salze als Sulfate in einfacher Weise bestimmen [15]. Sehr gut verwendbar ist die Abrauchmethodik für die Trennung der Alkalimetalle, die bekanntlich dann immer als Chloride vorliegen müssen; hat man die Summe der Sulfate gewogen, so ist dann die Überführung in die Chloride auf diesem Wege sehr einfach.

[14] Moser und Neumayer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.
[15] Moser und Maxymowicz, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 646.

Entbromung gebromter Kresole mit Zinkstaub und Eisessig

(XXXIV. Mitteilung über Bromphenole)

Von

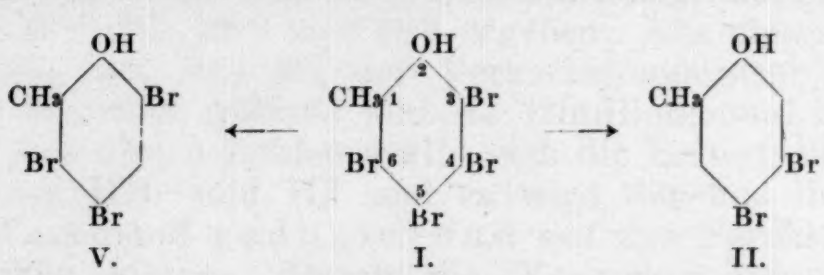
Moritz Kohn und Arpad Aron

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Im folgenden werden wir über die Untersuchung der Entbromung von Bromderivaten von Kresolen durch Zinkstaub und Eisessig berichten.

Nach den in den vorangehenden Abhandlungen dargelegten, bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die Halogenphenole, insbesondere auf das Pentabromphenol erzielten Ergebnissen stand zu erwarten, daß bei der Übertragung des gleichen Entbromungsverfahrens auf das Tetrabromorthokresol (I) jedenfalls das zum Hydroxyl parastständige Bromatom 5 nicht austreten, vielmehr durch Austausch der in der 3- und 6-Stellung befindlichen Bromatome, also zweier zueinander parastständigen Bromatome, gegen Wasserstoff ein Dibromorthokresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 5-dibrombenzol (II),



entstehen werde.

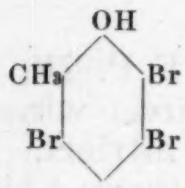
Beim Pentabromphenol genügt bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig, wie M. Kohn und J. Pfeifer[1] seinerzeit gefunden haben, schon eine Kochdauer von zehn Minuten, um den Austritt der beiden Bromatome in den Stellungen 2 und 5 (oder in 3 und 6) zu bewirken. Unsere Versuche haben jedoch gelehrt, daß unter den gleichen Bedingungen aus dem Tetrabrom-*o*-kresol ein Bromatom austritt und ein Tribrom-*o*-kresol entsteht.

Zum Zwecke der Abscheidung des reinen Tribrom-*o*-kresols mußte allerdings erst eine präparativ brauchbare Methode auf Grund einer längeren Versuchsreihe ausgearbeitet werden. Schließlich hat sich der folgende Weg bewährt:

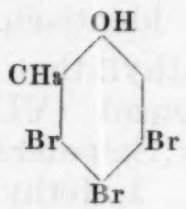
[1] Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 211 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 211 u. f.

Wir haben das rohe Entbromungsprodukt in seinen Methyläther durch Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat übergeführt. Der rohe Methyläther wurde der Destillation unterworfen; die beim Erkalten kristallinisch erstarrte Fraktion vom Siedepunkt 305—316° wurde aus Alkohol umkristallisiert und sodann neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 308—311° über und erstarrt vollständig kristallinisch (F. P. 71°). Diesen reinen Methyläther haben wir durch Kochen mit Bromwasserstoff und Eisessig entmethyliert. Das umkristallisierte Entmethylierungsprodukt (F. P. 91°) lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Tribrom-*o*-kresol stimmen.

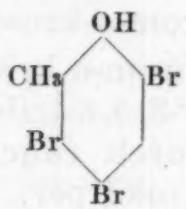
Die Theorie läßt die Existenz von vier isomeren Tribromorthokresolen:



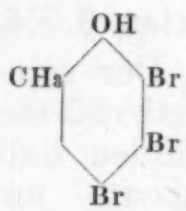
III.



IV.



V.



VI.

des 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrombenzols (III),
des 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzols (IV) (F. P. 106°),
des 1-Methyl-2-oxy-3, 5, 6-tribrombenzols (V) (F. P. 91°) und
des 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 5-tribrombenzols (VI) (F. P. 89°)

voraussehen.

Von diesen vier isomeren Tribrom-*o*-kresolen ist nur das 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrombenzol (III) bis jetzt unbekannt. Das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzol (IV) ist von M. Kohn und G. Soltész[2] im hiesigen Laboratorium, ausgehend vom Tetrabrom-*o*-kresol, seinerzeit dargestellt und beschrieben worden.

Th. Zincke und M. Hedenström[3] haben gezeigt, daß durch Bromierung des 3, 5-Dibrom-*o*-kresols mit einem Mol Brom bei Gegenwart von Eisen in Tetrachlorkohlenstoff- oder Chloroformlösung das 3, 4, 5-Tribrom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3, 4, 5-tribrombenzol (VI)] entsteht. Das Produkt entsteht aber auf diesem Wege nicht rein. Das aus Petroläther umkristallisierte 3, 4, 5-Tribrom-*o*-kresol schmilzt nach den Angaben von Zincke und Hedenström bei 79°. Rein kann hingegen das 3, 4, 5-Tribrom-*o*-kresol (VI) nach den Angaben von Th. Zincke und N. Janney[4] durch Bromierung des 4-Brom-*o*-kresols (1-Methyl-2-oxy-4-brombenzols) mit zwei Molen Brom erhalten werden. Zincke und Janney geben den Schmelz-

[2] Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 250, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *134*, 1925, S. 250.
[3] Liebigs Ann. *350*, 1907, S. 275.
[4] Liebigs Ann. *398*, 1913, S. 355.

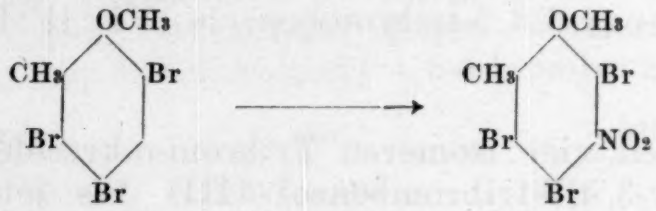
punkt 89° an. Das zugehörige Azetylderivat schmilzt bei 106 bis 107°.

Th. Zincke und N. Janney[5] haben ferner durch Bromierung des 6-Brom-*o*-kresols (1-Methyl-2-oxy-6-brombenzols) mit zwei Molen Brom das 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3, 5, 6-tribrombenzol (V)] dargestellt. Das aus Petroläther umkristallisierte 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresol (V) schmilzt bei 91°. Sein Azetylderivat schmilzt bei 76—77°.

Unser durch Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols mit Zinkstaub und Eisessig gewinnbares und über den Methyläther gereinigtes Tribrom-*o*-kresol schmilzt bei 91°. Das zugehörige Azetylderivat schmilzt bei 77—78°.

Es ist demnach mit dem von Zincke und Janney entdeckten 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresol (V) identisch.

Der reine Tribrom-*o*-kresolmethyläther vom F. P. 71°, das 1-Methyl-2-methoxy-3, 5, 6-tribrombenzol (VII), wird, wie wir gefunden haben, durch rauchende Salpetersäure nitriert. Die Ausbeute an Nitrokörper, dem 1-Methyl-2-methoxy-4-nitro-3, 5, 6-tribrombenzol (VIII), ist allerdings nicht gerade besonders günstig. Das rohe Nitrierungsprodukt kann man, nachdem es durch Behandlung mit Lauge von alkalilöslichen Verunreinigungen befreit worden ist, durch Umkristallisieren aus Alkohol in analysenreiner Form gewinnen.



VII. VIII.

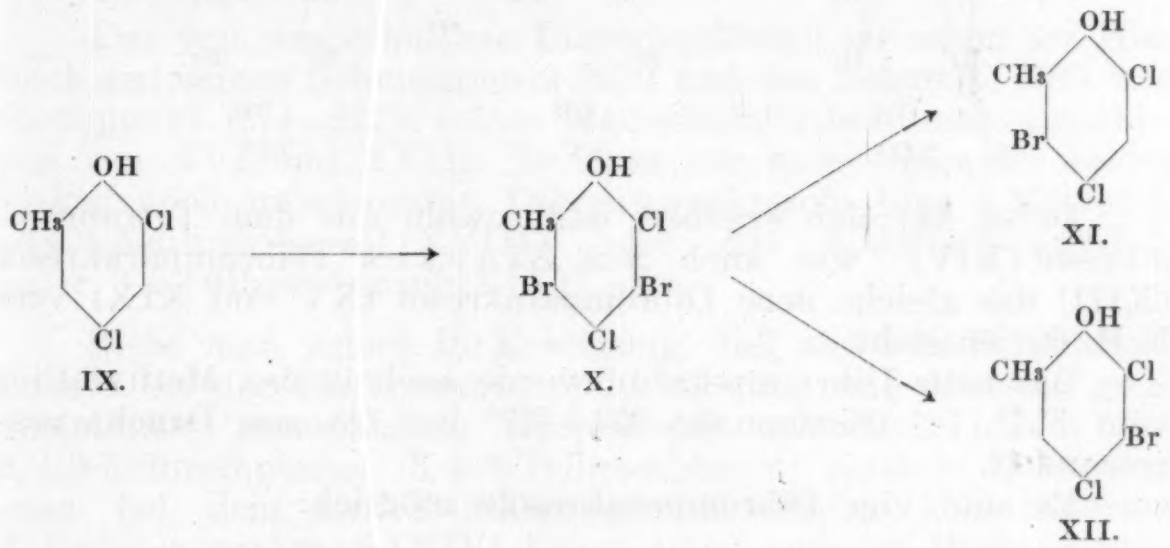
Wir haben in der gleichen Weise wie das Tetrabrom-*o*-kresol auch das Dichlordibrom-*o*-kresol entbromt. Wir haben das für diesen Zweck erforderliche Ausgangsmaterial auf folgendem Wege bereitet:

Das käufliche Orthokresol wurde durch Chlorierung mit 2 Molen Chlorgas in Eisessiglösung in das 3, 5-Dichlor-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3, 5-dichlorbenzol (IX)] übergeführt. Nach der Chlorierung wurde in kaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene feste Dichlor-*o*-kresol wird dann abgesaugt, das anhaftende Wasser durch Umschmelzen entfernt und das nachher getrocknete Dichlor-*o*-kresol destilliert. Die von 220—225° bei gewöhnlichem Druck übergegangene Fraktion des Destillates wurde durch Behandlung mit Brom in Gegenwart von Eisenpulver in Dichlordibromorthokresol (X) verwandelt. Das aus Eisessig umkristallisierte Dichlordibrom-*o*-kresol (X) schmilzt bei 199°.

---

[5] Liebigs Ann. *398*, 1913, S. 355.

Das gleiche Dichlordibrom-*o*-kresol (X) haben M. Kohn und F. Rabinowitsch vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege dargestellt und in der XXVII. Mitteilung über Bromphenole[6] beschrieben. M. Kohn und F. Rabinowitsch geben den F. P. 196—197° an. — M. Kohn und F. Rabinowitsch haben seinerzeit ihr Dichlordibrom-*o*-kresol mit Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther vom F. P. 115—116° umgewandelt. Der aus unserem Präparat gewonnene Methyläther zeigt den F. P. 116° und destilliert bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 331—335°.



Wie wir gefunden haben, wird auch das Dichlordibrom-*o*-kresol beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig leicht angegriffen, indem ein Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

Wir haben zum Zwecke der Gewinnung des reinen Entbromungsproduktes das rohe Reaktionsprodukt durch Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Der Methyläther (F. P. 59°) destilliert unzersetzt bei 283—286°. Der reine Methyläther wird dann durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig entmethyliert. Das aus Ligroin umkristallisierte Entmethylierungsprodukt (F. P. 68°) lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Dichlormonobrom-*o*-kresol stimmen.

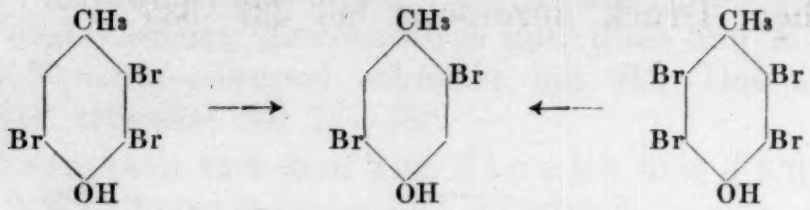
Durch Austritt eines Bromatoms aus dem Dichlordibrom-*o*-kresol kann entweder das 1-Methyl-2-oxy-3, 5-dichlor-6-brombenzol (XI) oder das 1-Methyl-2-oxy-3, 5-dichlor-4-brombenzol (XII) entstehen.

Da bei der Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols sich einwandfrei ergeben hat, daß das zur Methylgruppe parastandige Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, haben wir keinen Anlaß, zu bezweifeln, daß auch die Entbromung des 3, 5-Dichlor-4, 6-dibrom-*o*-kresols (X) sich ebenso abgespielt hat, indem auch hier das zur Methylgruppe parastandige Brom-

[6] Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 366 u. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 366 u. 367.

atom ausgetreten und gegen Wasserstoff ersetzt worden ist. Wir sind daher genötigt, unser Dichlormonobrom-*o*-kresol als das 1-Methyl-2-oxy-3, 5-dichlor-6-brombenzol (XI) aufzufassen.

Von den Bromderivaten des Parakresols ist von uns das gewöhnliche Zinckesche Tribrom-*p*-kresol (XIII) (1-Methyl-4-oxy-2, 3, 5-tribrombenzol) und das Tetrabrom-*p*-kresol (XIV) mit Zinkstaub und Eisessig behandelt worden.

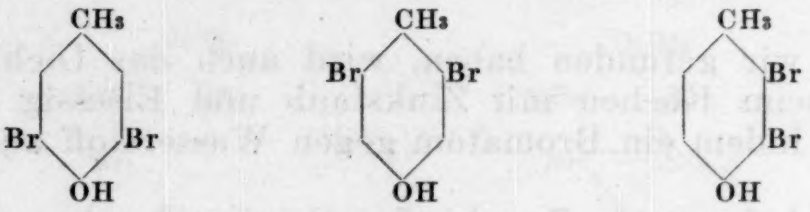


XIII. XV. XIV.

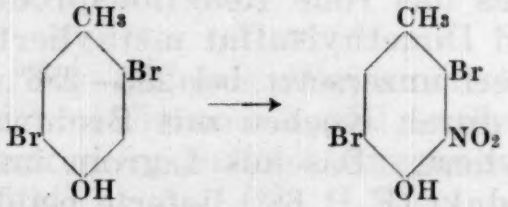
Dabei hat sich ergeben, daß sowohl aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (XIV) wie auch aus Zinckes Tribromparakresol (XIII) das gleiche neue Dibromparakresol (XV und XIX) vom F. P. 60° entsteht.

Das neue Dibrom-*p*-kresol wurde auch in den Methyläther vom F. P. 78° (Siedepunkt 274—277° bei 748 *mm* Druck) umgewandelt.

Es sind vier Dibromparakresole möglich:



XVI. XVII. XVIII.



XIX. XX.

das 1-Methyl-4-oxy-3, 5-dibrombenzol, F. P. 48—49° (XVI) [7],
das 1-Methyl-4-oxy-2, 6-dibrombenzol, F. P. 97° (XVII),
das 1-Methyl-4-oxy-2, 3-dibrombenzol (XVIII) und
das 1-Methyl-4-oxy-2, 5- (oder 3, 6-) dibrombenzol (XIX).

Das 1-Methyl-4-oxy-3, 5-dibrombenzol (XVI) [7] ist das gewöhnliche Dibrom-*p*-kresol, welches bekanntlich bei den Bromierungen des Parakresols in einer Eisessiglösung mit 2 Molen Brom entsteht. Den zugehörigen Methyläther haben M. Kohn und A. Segel [8] (1-Methyl-4-methoxy-3, 5-dibrombenzol) durch

[7] Beilstein VI, S. 190—191.
[8] Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 665, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 665

Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat erhalten und als bei 262—266° unter Atmosphärendruck destillierende Flüssigkeit beschrieben. Das 1-Methyl-4-oxy-2, 6-dibrombenzol (XVII) haben M. Kohn und J. Wiesen[9] durch Entbromung des Tetrabromparakresols durch Benzol- und Aluminiumchlorid dargestellt. Den zugehörigen Methyläther (das 1-Methyl-4-methoxy-2, 6-dibrombenzol) haben M. Kohn und S. Reichmann in hiesigem Laboratorium durch Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat erhalten und als eine bei 264—270° siedende Flüssigkeit[10] beschrieben.

Das von uns erhaltene Dibrom-*p*-kresol ist schon im Hinblick auf seinen Schmelzpunkt (60°) und den Schmelz- (78°) und Siedepunkt (274—277°) seines Methyläthers bestimmt verschieden von XVI und XVII. Es kann nur daher eines der beiden bisher noch unbekannten Dibromparakresole [das 1-Methyl-4-oxy-2, 3-dibrombenzol (XVIII) oder das 1-Methyl-4-oxy-2, 5-(oder 3, 6-) dibrombenzol (XIX)] sein.

Zieht man jedoch in Erwägung, daß aus dem Pentabromphenol bei der Entbromung mit Zinkstaub und Eisessig zwei zueinander parastädige Bromatome austreten, indem das 2, 4, 5-Tribromphenol (3, 4- 6-Tribromphenol) entsteht[11], so wird man bei dem dem Pentabromphenol analog konstituierten Tetrabromparakresol (XIV) kaum einen anderen Reaktionsverlauf erwarten dürfen und auch hier annehmen müssen, daß unser neues Dibrom-*p*-kresol durch Austritt zweier zueinander parastädiger Bromatome aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (XIV) hervorgegangen ist, demnach das 1-Methyl-4-oxy-2, 5- (oder 3, 6-)-dibrombenzol (XIX) sein muß. Das Tribrom-*p*-kresol (XIII) entspricht wieder hinsichtlich seiner Struktur dem 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol, welches nach den Beobachtungen von M. Kohn und J. Pfeifer[12] bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig ein zur Hydroxylgruppe orthoständiges Bromatom, u. zw. das in der 2-Stellung befindliche Bromatom gegen Wasserstoff austauscht, indem das gleiche Entbromungsprodukt wie aus dem Pentabromphenol gebildet wird.

Da, wie schon im vorangehenden hervorgehoben wurde, aus Zinckes Tribrom-*p*-kresol (XIII) das gleiche Entbromungsprodukt wie aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (XIV) erhalten wird, wird man bei der Entbromung des Tribrom-*p*-kresols (XIII) mit Zinkstaub und Eisessig den Austritt des in der 3-Stellung befindlichen Bromatoms erwarten müssen. Durch Einwirkung von Salpetersäure in einer Eisessiglösung geht das neue Dibrom-*p*-kresol (XIX) in ein Nitroprodukt, das 1-Methyl-4-oxy-2, 5-dibrom-3-nitrobenzol (XX), über.

---

[9] Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *133*, 1924, S. 251.
[10] In einer demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Arbeit.
[11] Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 212.
[12] Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 212.

Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols (I) zum 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3, 5, 6-tribrombenzol (V)] durch Zinkstaub und Eisessig.

Für die Entbromung bringt man in einen geräumigen Kolben 180 *g* rohes, gut gepulvertes Tetrabrom-*o*-kresol, man fügt 800 cm^3 Eisessig und 180 *g* Zinkstaub hinzu und verbindet sofort mit einem Rückflußkühler.

Man erwärmt vorsichtig auf dem Drahtnetz unter fortwährendem Schütteln. Es tritt eine sehr energische Reaktion ein. Man verwendet einen großen Kolben. Die Wand des Kolbens kann, wenn nötig, mit einem nassen Tuch gekühlt werden, worauf die Reaktion sofort gemildert wird. Jetzt wird bei beständigem Schütteln neun Minuten gekocht, vom Beginn des Aufschäumens an gerechnet.

Nach Ablauf dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens durch ein Faltenfilter in kaltes Wasser gegossen, etwa eine Stunde stehen gelassen, nachher das feste Produkt abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Das Rohprodukt wird mit überschüssiger Lauge und Dimethylsulfat auf dem siedenden Wasserbade im Weithalskolben unter Rückfluß zwei Stunden erhitzt. Nach vollendeter Methylierung läßt man erkalten. Der ölige Methyläther wird mit Äther gesammelt. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptfraktion vom Siedepunkt 305—316° erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Nach dem Umkristallisieren der Hauptfraktion aus Alkohol wird der feste Anteil abgesaugt und neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 308 bis 311° über [13].

Der so gereinigte Methyläther wird in 100 cm^3 Eisessig gelöst, 300 cm^3 rauchende Bromwasserstoffsäure (66%) zugefügt und unter Rückflußkühlung im Einschliffkolben fünf Stunden lang im lebhaften Sieden erhalten. Inzwischen wird noch Bromwasserstoffsäure und Eisessig jede halbe Stunde zugesetzt. Nach fünfstündigem Kochen wird in kaltes Wasser gegossen. Das im Laufe einiger Zeit kristallinisch erstarrte Tribrom-*o*-kresol wird abgesaugt und in warmer verdünnter Lauge gelöst. Man filtriert von den ungelösten Anteilen ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei das weiße, reine Tribrom-*o*-kresol ausfällt. Man saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum. Die trockene Substanz wird aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther umkristallisiert. Man erhält dabei Kristallkörner, die bei mikroskopischer Betrachtung als aus flachen Nadeln zusammengesetzte Rosetten erscheinen. F. P. 91°.

---

[13] Analysen des Methyläthers sind im Folgenden mitgeteilt.

I. 2·087 *mg* Substanz lieferten 1·862 *mg* CO_2 und 3·33 *mg* H_2O
II. 3·891 *mg* „ „ 2·698 *mg* Brom.

Gef.: I. C 24·36, H 1·79; II. Br. 69·64%.
Ber. für $C_7H_5OBr_3$: C 24·36, H 1·46, Br 69·55%.

Zincke und Janney geben auch den Schmelzpunkt 91° an[14].

Methyläther des 3,5,6-Tribrom-*o*-kresols [1-Methyl-2-methoxy-3,5,6-tribrombenzol (VII)].

Das durch Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols mit Zinkstaub und Eisessig entstandene rohe Tribrom-*o*-kresol wird mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge versetzt, sodann zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Der ausgeschiedene ölige Methyläther wird im Scheidetrichter mit Äther gesammelt und der Äther abdestilliert. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird einer fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Die Fraktion von 305—316° wird gesondert aufgefangen. Der in der Vorlage kristallinisch erstarrte Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert, abgesaugt und sodann neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 308—311° (745 *mm* Druck) über. Der für die Analyse aus Alkohol abermals umkristallisierte Methyläther bildet dünne prismatische Nadeln und schmilzt bei 71°.

I. 2·138 *mg* Substanz lieferten 2·0935 *mg* CO_2 und 4·16 *mg* H_2O
II. 4·246 *mg* „ „ 2·817 *mg* Brom.
III. 0·2963 *g* „ „ 0·1970 *g* AgJ (Nach Zeisel).

Gef.: I. C 26·75, H 2·17%; II. Br 66·35%; III. 8·78% OCH_3.
Ber. für $C_8H_7OBr_3$: I. C 26·76, H 1·92%; II. Br 66·82%; III. OCH_3 8·64%.

Benzoylderivat des 3,5,6-Tribrom-*o*-kresols.

10 *g* des 3,4,6-Tribrom-*o*-kresols werden mit etwa 10 *g* Benzoylchlorid in einer Stöpselflasche übergossen und nach Zusatz überschüssiger 6%iger Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Man kühlt ab und gießt die alkalische Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird mit ganz verdünnter Lauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol umkristallisiert. Derbe Prismen vom F. P. 133°.

3·310 *mg* Substanz lieferten 1·753 *mg* Brom.

Gef.: Br 52·96%.
Ber. für $C_{14}H_9O_2Br_3$: Br 53·42%.

[14] A. a. O.

Azetylderivat des 3,5,6-Tribrom-*o*-kresols.

3 *g* des 3,5,6-Tribrom-*o*-kresols werden in einem Kolben mit 4—6 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch unter dem Rückflußkühler im Ölbade etwa fünf Stunden lang im Sieden erhalten. Dann wird der Kolbeninhalt in kaltes Wasser bei beständigem Umrühren eingegossen. Man läßt so lange stehen, bis das ausgeschiedene Öl erstarrt ist. Das erstarrte Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 77 bis 78° (korr.).

Zincke und Jannéy geben den Schmelzpunkt 76—77° an.

3,5,6-Tribrom-4-nitro-*o*-kresolmethyläther (VIII) (1-Methyl-2-methoxy-4-nitro-3,5,6-tribrombenzol).

6 *g* des reinen umkristallisierten Tribrom-*o*-kresolmethyläthers werden in kleinen Anteilen in 50 cm^3 rauchender Salpetersäure bei guter Kühlung eingetragen. Es tritt eine heftige Reaktion ein. Nach fünf bis zehn Minuten Stehen wird das Gemisch auf kleine Eisstücke bei beständigem Umrühren gegossen. Man läßt wieder so lange stehen, bis das Eis sich auflöst. Nun gießt man die obenstehende Flüssigkeit ab. Das rückständige Öl wird mit etwas Alkohol und Wasser erwärmt, dann zum Sieden gebracht und nachher sofort erkalten gelassen, wobei gelbe Kristalle des Nitroäthers sich ausscheiden. Man saugt ab und behandelt dann mit verdünnter Kalilauge, um die dem Rohprodukte beigemengten alkalilöslichen Produkte zu entfernen. Es wird wieder abgesaugt und für die Analyse abermals aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 111°.

I. 20·475 *mg* Substanz lieferten 17·720 *mg* CO_2 und 2·96 *mg* H_2O.
II. 11·580 *mg* „ „ 0·40 cm^3 N bei 16° und 712 *mm*.

Gef.: I. C 23·60, H 1·61; II. N 3·82%.
Ber. für $C_8H_6O_3NBr_3$: I. C 23·80, H 1·49; II. N 3·46%.

Methyläther des 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresols (1-Methyl-2-methoxy-3,5-dichlor-4,6-dibrombenzol).

Das 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresol vom F. P. 199° wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger Kalilauge versetzt, sodann auf siedendem Wasserbade unter Rückflußkühler vier Stunden erhitzt. Nach vollendeter Methylierung läßt man erkalten, wobei der ölig ausgeschiedene Methyläther kristallinisch erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit 5%iger Lauge und dann mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol um. Nach dem Umkristallisieren wird destilliert, wobei alles

beim Siedepunkt 331—335° und 744 *mm* Barometerstand übergeht. Der Methyläther läßt sich aus Alkohol sehr gut umkristallisieren. F. P. 116°.

M. Kohn und F. Rabinowitsch[15] geben für ihren Dichlordibrom-*o*-kresolmethyläther den F. P. 115—116° an.

Entbromung des 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresols (X) zum 3,5-Dichlor-6-brom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3,5-dichlor-6-Brombenzol (XI)] durch Zinkstaub und Eisessig.

Das 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresol wird in einem geräumigen Kolben und der vierfachen Menge Eisessig übergossen, mit der dem Dichlordibrom-*o*-kresol gleichen Menge Zinkstaub versetzt und mit dem Rückflußkühler sofort verbunden. Es tritt eine energische Reaktion ein. Mit einem nassen Tuch, das an der Wand des Kolbens angebracht wird, kann man die Reaktion mildern. Jetzt wird sieben Minuten hindurch bei beständigem Umrühren gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt des Kolbens durch ein Filter in kaltes Wasser gegossen. Man läßt etwa fünfzehn Minuten stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Erhitzen mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge auf dem siedenden Wasserbade in seinen Methyläther übergeführt. Nach beendeter Methylierung läßt man den Kolbeninhalt erkalten, wobei der ursprünglich ölige Methyläther kristallinisch erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum. Der getrocknete Methyläther wird der Destillation unterworfen, wobei die kristallinisch erstarrende Hauptfraktion bei 282—288° übergeht. Man kristallisiert sie aus Alkohol um, saugt ab und destilliert neuerlich. Jetzt geht alles bei 283—286° über. Der so gereinigte Methyläther wird in einem Einschliffkolben mit Eisessig gelöst und nach Zugabe von 250 cm^3 Bromwasserstoffsäure (66%) fünf Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Nachher wird der Inhalt des Kolbens bei beständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Man läßt so lange stehen, bis das ausgeschiedene Öl erstarrt ist, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das Entmethylierungsprodukt wird in 5%iger Kalilauge gelöst, von ungelösten Anteilen abfiltriert, mit 20%iger Schwefelsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum scharf getrocknet. Das trockene Kresol wird aus Ligrion-Petroläther umkristallisiert. Dünne wollige Nadeln vom F. P. 68°.

3·638 *mg* Substanz lieferten 2·163 *mg* Halogen.

Gef.: 59·46% Halogen;
Ber. für $C_7H_5OBrCl_2$: 58·98% Halogen.

[15] A. a. O.

Methyläther des 3, 5-Dichlor-6-brom-*o*-kresols (1-Methyl-2-methoxy-3,5-dichlor-6-brombenzol).

Das durch Entbromung des Dichlordibrom-*o*-kresols mit Zinkstaub und Eisessig gewinnbare 3, 5-Dichlor-6-brom-*o*-kresol wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge versetzt und unter Rückflußkühlung auf dem siedendem Wasserbade 3—4 Stunden erhitzt. Nach beendigter Methylierung läßt man erkalten, wobei der ursprünglich ölige Methyläther langsam erstarrt. Er wird dann abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Der scharf getrocknete Methyläther wird einigemal zusammengeschmolzen, um das noch anhaftende Wasser zu entfernen, dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptfraktion vom Siedepunkt 282—288° erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Der feste Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert, abgesaugt und neuerlich destilliert. Jetzt geht alles bei 283 bis 286° (745 *mm*) über. Der so gereinigte Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom F. P. 57°. Der für die Analyse nochmals umkristallisierte Methyläther schmilzt bei 59°.

I. 3·609 *mg* Substanz lieferten 2·028 *mg* Halogen.
II. 0·1401 *g* „ „ nach Zeisel 0·1155 *g* AgJ.
Gef.: I. Halogen 56·19%; II. OCH_3 10·90%.
Ber. für $C_8H_7OBrCl_2$: I. Halogen 55·90%; II. OCH_3 11·50%.

Benzoylderivat des 3,5-Dichlor-6Brom-*o*-kresols.

Etwa 3—4 *g* des Dichlormonobrom-*o*-kresols werden in einer Stöpselflasche mit Benzoylchlorid und überschüssiger 5%iger Lauge versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Man kühlt ab und prüft, ob die Lösung alkalisch reagiert. Diese alkalische Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand mit Wasser versetzt und etwa eine Stunde lang stehengelassen. Nachher wird abgesaugt und zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert.

5·132 *mg* Substanz lieferten 8·710 *mg* CO_2 und 1·20 *mg* H_2O.
Gef.: C 46·28, H 2·55%.
Ber. für $C_{14}H_9O_2BrCl_2$: C 46·68, H 2·53%.
Körnige Kristalle vom F. P. 102°.

Entbromung des 2,3,5-Tribrom-*p*-kresols (XIII) mit Zinkstaub und Eisessig zum 2,5-Dibrom-*p*-kresol [1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol (XV = XIX)].

95 *g* des 2, 3, 5-Tribrom-*p*-kresols werden in einem geräumigen Kolben in 400 cm^3 Eisessig gelöst. Nach Zugabe von

95 *g* Zinkstaub wird sofort mit dem Rückflußkühler verbunden. Man erwärmt zunächst vorsichtig. Es wird während 16 Minuten in lebhaftem Sieden erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter in kaltes Wasser unter beständigem Umrühren eingegossen. Man fügt Eisstücke hinzu und läßt eine halbe Stunde lang stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das rohe, im Vakuum scharf getrocknete Entbromungsprodukt wird aus siedendem Ligroin umkristallisiert, abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dünne wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 60°.

4·970 *mg* Substanz lieferten 5·75 *mg* CO_2 und 1·12 *mg* H_2O.
Gef.: C 31·55, H 2·52%.
Ber. für $C_7H_6OBr_2$: C 31·60, H 2·38%.

Methyläther des 2,5-Dibrom-*p*-kresols (1-Methyl-4-methoxy-2,5-dibrombenzol).

Das durch Entbromung des Tribrom-*p*-kresols gewinnbare, mit Wasser nachgewaschene Rohprodukt wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge versetzt und unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade 1—2 Stunden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt der ursprünglich ölige Methyläther kristallinisch. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Dann wird bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Hauptmenge des Methyläthers bei 274—278° und 748 *mm* Druck übergeht. Der kristallinisch erstarrte Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert, die körnigen Kristalle abgesaugt und neuerlich destilliert. Jetzt geht alles bei 274—277° über. Der für die Analyse aus Alkohol neuerlich umkristallisierte Methyläther schmilzt bei 78°.

I. 4·967 *mg* Substanz lieferten 6·210 *mg* CO_2 und 1·46 *mg* H_2O.
II. 0·4051 *g* „ „ nach Zeisel 0·3377 *g* AgJ.
Gef.: I. C 34·11, H 3·29%; II. OCH_3 11·01%.
Ber. für $C_8H_8OBr_2$: I. C 34·30, H 2·88%; II. OCH_3 11·08%.

2,5-Dibrom-3-nitro-*p*-kresol (1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrom-3-nitrobenzol (XX).

5 *g* des durch Entbromung des Tribrom-*p*-kresols gewinnbaren, aus Ligroin umkristallisierten Dibrom-*p*-kresols werden in zirka 50 cm^3 Eisessig gelöst und bei gelinder Erwärmung mit 2 cm^3 reiner konzentrierter farbloser Salpetersäure versetzt, wobei die Flüssigkeit braunrot wird. Jetzt gibt man noch 3 cm^3 Salpetersäure hinzu und läßt 30—40 Minuten stehen. Dann wird unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein öliger Körper aus, der aber bald erstarrt. Es

wird abgesaugt, sehr gut mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol bis zum konstanten F. P. 118° umkristallisiert.

I. 5·510 *mg* Substanz lieferten 5·535 *mg* CO_2 und 0·90 *mg* H_2O.
II. 3·102 *mg* „ „ 0·1293 *cm*³ N bei 18° und 738 *mm*.
III. 7·691 *mg* „ „ 0·3146 *cm*³ N „ 16° „ 738 *mm*.

Gef.: I. C 27·40, H 1·82%; II. N 4·74%; III. N 4·68%.
Ber. für $C_7H_5O_3NBr_2$: I. C 27·03, H 1·60%; II. N 4·50%.

Benzoylderivat des 2,5-Dibrom-*p*-kresols.

Man bringt eine kleine Menge des 2,5-Dibrom-*p*-kresols in eine Stöpselflasche, versetzt mit Benzoylchlorid und überschüssiger Lauge. Man schüttelt so lange, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Man läßt dann stehen und saugt nachher ab. Der mit Wasser nachgewaschene Körper wird aus Alkohol umkristallisiert. Körnige Kristalle unter dem Mikroskop als Drusen, die aus radial angeordneten Nadeln aufgebaut sind, erscheinend. F. P. 89°.

5·221 *mg* Substanz lieferten 8·670 *mg* CO_2 und 1·38 *mg* H_2O.
Gef.: C 45·29, H 2·96%.
Ber. für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$: C 45·41, H 2·72%.

Entbromung des Tetrabrom-*p*-Kresols (XIV) zum Dibrom-*p*-kresol [1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol) (XV = XIX) mit Zinkstaub und Eisessig].

Tetrabrom-*p*-kresol wird in fein zerpulverter Form in einem geräumigen Kolben gebracht und mit 3—4facher Gewichtsmenge Eisessig übergossen. Man gibt die der verwendeten Tetrabrom-*p*-kresolmenge gleiche Menge an Zinkstaub hinzu und verbindet sofort mit dem Rückflußkühler. Man erwärmt zunächst vorsichtig und hält dann den Kolbeninhalt während 17 Minuten in lebhaftem Sieden. Nach Beendigung der Reaktion wird der ganze Inhalt bei beständigem Umrühren durch ein Faltenfilter in kaltes Wasser eingegossen, wobei ein Öl ausfällt, das aber nach längerem Stehen (1—2 Tage) erstarrt.

Das rohe Entbromungsprodukt des Tetrabrom-*p*-kresols wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge versetzt und unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade 2—3 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Methylierung läßt man erkalten. Der rohe Methyläther wird mit Äther gesammelt und der Äther abdestilliert. Der nach dem Verjagen des überschüssigen Äthers verbleibende Rückstand wird unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptfraktion von 270—279° erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Sie wird aus Alkohol umkristallisiert, der feste Anteil

abgesaugt und neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 274—278° (747 *mm*) über. Der reine, abermals aus Alkohol umkristallisierte Methyläther schmilzt bei 78°.

I. 5·582 *mg* Substanz lieferten 7·070 *mg* CO_2 und 1·60 *mg* H_2O.
II. 3·252 *mg* „ „ 1·856 *mg* Brom.
III. 0·3550 *g* „ „ nach Zeisel 0·2985 *g* AgJ.

Gef.: I. C 34·54, H 3·10%; II. Br 57·07%; III. OCH_3 11·11%.
Ber. für $C_8H_8OBr_2$: I. C 34·30, H 2·88%; II. Br 57·12%; III. OCH_3 11·08%.

Der reine Methyläther wird mit Bromwasserstoffsäure und überschüssigem Eisessig in einem Einschliffkolben unter Rückfluß 6—7 Stunden lang gekocht. Dann wird der Kolbeninhalt unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser eingegossen, wobei ein Öl ausfällt, das nach 3—4stündigem Stehen erstarrt. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und löst in verdünnter Kalilauge. Das klare Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Kresol sich wieder in Form eines Öles ausscheidet, das nach 10—12stündigem Stehen erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure. Das trockene Dibromkresol wird aus siedendem Ligroin umkristallisiert, abgesaugt und mit etwas Petroläther nachgewaschen. F. P. 60°. Das in der üblichen Weise dargestellte Benzoylderivat schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 89° und ergab bei der Analyse:

4·940 *mg* Substanz lieferten 8·210 *mg* CO_2 und 1·32 *mg* H_2O.
Gef.: C 45·32, H 2·99%.
Ber. für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$: C 45·42, H 2·72%.

Experimentelle Beiträge zur Frage der elektrolytischen Dissoziation

Von

Carl Drucker (Leipzig)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1928)

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse einer Untersuchung, welche Herr Dr. H. Metzner vor einigen Jahren durchgeführt hat[1]. Diese sollte Zahlenmaterial zur Frage der starken Elektrolyte liefern und erstreckt sich hauptsächlich auf die Änderung der Löslichkeit einer Säure durch eine andere und auf die elektrometrische Bestimmung der aktuellen Azidität[2] der Gleichgewichtslösungen.

Als Bodenkörper wurden Benzoesäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Oxanilsäure und Pikrinsäure, als Zusätze zum Lösungswasser Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure verwendet. Bezüglich der Reinheitsprüfung sei erwähnt, daß die Leitfähigkeitsmessung der organischen Säuren die aus der Literatur bekannten Werte der Dissoziationskonstanten ergab, und daß das verwendete Wasser eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ hatte und praktisch frei von Ammoniak war. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Löslichkeiten.

Übersättigte und ungesättigte Lösungen wurden im Thermostaten bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt und dann mittels Barytwassers titriert. An dem Reste wurde die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ gemessen, die in reziproken Ohm pro Zentimeterwürfel, also dem üblichen Maße, ausgedrückt ist. Es bedeutet ferner C_1 die Konzentration der zugesetzten Säure, C_2 die Sättigungskonzentration des Bodenkörpers, beide Größen in Äquivalenten pro l gemessen.

Angeschlossen ist eine Serie der Löslichkeiten N von Nitronnitrat in Salpetersäure, die vielleicht für Analytiker von Interesse sein dürfte. Hier wurde die Analyse durch Wägung des Trockenrückstandes vorgenommen.

---

[1] Inauguraldissertation, Leipzig 1925. Ungedruckt.

[2] Mit diesem Namen habe ich seit langer Zeit dasselbe bezeichnet, was heute meist Aktivität des Wasserstoffions heißt.

I.

o-Nitrobenzoesäure in Salzsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·04325 [3]	—
0·00545	0·04073	0·00661
0·01089	0·03970	—
0·02203	0·03555	—
0·04416	0·03287	0·01881
0·11098	0·02861	—

II.

o-Nitrobenzoesäure in Salpetersäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·04325	—
0·00636	0·04127	0·00687
0·01436	0·03891	0·00905
0·02565	0·03587	0·01247
0·05174	0·03308	0·02150
0·0876	0·03372	0·0359

III.

o-Nitrobenzoesäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·04325	—
0·00598	0·04247	0·00636
0·01074	0·04100	0·00729
0·02277	0·03772	0·00969
0·03896	0·03528	0·01300
0·1088	0·02885	0·02733

IV.

Oxanilsäure in Salzsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·04990	—
0·002806	0·04854	0·00414
0·00608	0·04756	0·00477
0·01216	0·04608	0·00616
0·02460	0·04458	0·00909
0·04773	0·04360	0·01517

V.

Oxanilsäure in Salpetersäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·04990	—
0·00636	0·04711	—
0·01437	0·04580	0·00696
0·01806	0·04458	0·00995
0·05174	0·04390	0·01647
0·08762	0·04353	0·02770

VI.

Oxanilsäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·04990	—
0·00577	0·04819	0·00477
0·01036	0·04575	0·00546
0·02197	0·04557	0·00741
0·03758	0·04494	0·01036
0·1049	0·04373	0·02296

VII.

Benzoesäure in Salzsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·02805	—
0·002837	0·02757	0·00340
0·00608	0·02709	0·00396
0·02460	0·02586	0·00948
0·04773	0·02536	0·01799

VIII.

Benzoesäure in Salpetersäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·02805	—
0·00636	0·02709	0·00255
0·01437	0·02684	0·00567
0·02568	0·02635	0·00987
0·05174	0·02631	0·01933
0·08762	0·02625	0·03333

[3] Bei 18° wurde gefunden $C_2 = 0{\cdot}03920$ für $C_1 = 0$ und $C_2 = 0{\cdot}02207$ für $C_1 = 0{\cdot}1205$. — Vgl. dazu J. Kendall, Proc. Roy. Soc. *85* A, 1921, S. 200, und Knox und M. B. Richards, Journ. Chem. Soc. London *115*, 1919, S. 508.

IX.

Benzoesäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·02805	—
0·00616	0·02755	0·002035
0·01060	0·02724	0·003428
0·02159	0·02689	0·006574
0·03815	0·02579	0·01050
0·1067	0·02558	0·02545

X.

Pikrinsäure in Salpetersäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·05327	0·01834
0·00635	0·05095	0·01926
0·01435	0·04756	0·02129
0·02564	0·04281	0·02418
0·05166	0·03493	0·03080
0·0872	0·02604	0·04113

XI.

Pikrinsäure in Salzsäure [4]

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·05327	0·01834
0·00720	0·0486	0·01930
0·01425	0·0457	0·02115
0·02664	0·0409	0·02423
0·04594	0·03596	0·03040
0·1159	0·02223	0·04599

XII.

Pikrinsäure in Schwefelsäure

C_1	C_2	$\varkappa$
—	0·05327	0·01834
0·00577	0·05023	0·01867
0·01036	0·04854	0·01971
0·02197	0·04530	0·02076
0·03758	0·03934	0·02324
0·1022	0·02740	0·03430

XIII.

Oxanilsäure in Pikrinsäure

C_1	C_2	$\varkappa$	h	c_1	c_2	$c_1 + c_2$
—	0·04990	—	—	—	—	—
0·00417	0·04396	0·00434	0·0117	0·0039	0·0221	0·0270
0·00905	0·04077	0·00501	0·0135	0·0083	0·0190	0·0273
0·01601	0·04026	0·00630	0·0170	0·0146	0·0165	0·0311
0·04336	0·05194	0·01180	0·0317	0·0316	0·0141	0·0457

XIV.

o-Nitrobenzoesäure in Pikrinsäure

C_1	C_2	$\varkappa$	h	c_1	c_2	$c_1 + c_2$
—	0·04325	—	—	—	—	—
0·00417	0·04096	0·00618	0·0160	0·0038	0·0121	0·0159
0·00905	0·03987	0·00719	0·0193	0·0181	0·0103	0·0185
0·01601	0·03900	0·00895	0·0241	0·0140	0·0085	0·0225
0·04336	0·04028	0·01658	0·0446	0·0344	0·0053	0·0397

XV.

Benzoesäure in Pikrinsäure

C_1	C_2	$\varkappa$	h	c_1	c_2	$c_1 + c_2$
—	0·02805	—	—	—	—	—
0·00417	0·02675	0·001695	0·00455	0·00407	0·00039	0·00446
0·00905	0·02679	0·003330	0·0089	0·0086	0·00020	0·0088
0·01601	0·02819	0·00579	0·0156	0·0147	0·00012	0·0148
0·04336	0·03174	0·01479	0·0398	0·0352	0·00005	0·0352

[4] Vgl. hiezu die Messungen mit hochkonzentrierter Säure; Stepanow, Liebigs Ann. *373*, 1910, S. 219. — Die Leitfähigkeiten dieses Gemisches bei 18° habe ich früher gemessen. Vgl. Z. physikal. Chem. *39*, 1904, S. 586.

XVI.

Nitronitrat in Salpetersäure

C_1	N
—	0·001331
0·00761	0·0004834
0·01327	0·0003797
0·02449	0·0002958
0·04790	0·0002420
0·08763	0·0001823

Elektromotorische Kräfte.

Gesättigte Lösungen der oben genannten Bodenkörper in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln wurden gegen die normale Kalomel-Chlorkaliumelektrode gemessen, u. zw. mit Zwischenschaltung von 3·5 normalem Chlorkalium (ε_1 Volt) und 1·75 normalem (ε_2 Volt). Soweit möglich, wurde mit strömendem Wasserstoff und blanken Iridiumelektroden gearbeitet — Schema A — bei Nitrobenzoesäure und Pikrinsäure mit Chinhydronelektroden (ungesättigt) und blankem Gold — Schema B.

$$\text{A)}\quad \overset{-}{\underset{\substack{1\text{ Atm.}}}{\text{Ir}}} \mid \text{H}_2\text{, Lösung} \mid \text{KCl} \mid \underset{\substack{c=1\cdot0}}{\text{KCl, HgCl}} \mid \overset{+}{\underset{\substack{\text{fest}}}{\text{Hg}}}$$

$$\text{B)}\quad \overset{+}{\underset{\substack{\text{blank}}}{\text{Au}}} \mid \text{Chinhydron, Lösung} \mid \text{KCl} \mid \underset{\substack{c=1\cdot0}}{\text{KCl, HgCl}} \mid \overset{-}{\underset{\substack{\text{fest}}}{\text{Hg}}}.$$

Auch hier betrug die Temperatur stets 25°; die Meßanordnung war die übliche mit Kapillarelektrometer[5]. C bezieht sich immer auf den Zusatz. Salzsäure und Schwefelsäure wurden nur zur Kontrolle gemessen.

A) Gasketten.

XVII.

Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·10150	0·3455	0·3480
0·07500	0·3562	0·3574
0·04595	0·3638	0·3653
0·02664	0·3771	0·3783
0·01426	0·3930	0·3932
0.00720	0·4042	0·4059

XVIII.

Schwefelsäure

C	ε_1	ε_2
0·02710	0·3709	0·3715
0·01012	0·3895	0·3896
0·00526	0·4048	0·4057
0·00275	0·4218	0·4230

[5] Da neuerdings häufig mit Zeigergalvanometern gearbeitet wird, darf ich vielleicht darauf hinweisen, daß ich darin keinen Vorteil, sondern nur eine Verteuerung sehe. Die besten Zeigerinstrumente — natürlich mit Fadenaufhängung — sind ungefähr ebenso empfindlich wie ein gutes Kapillarelektrometer, aber sehr viel träger.

XIX.

Oxanilsäure

C_1	ε_1	ε_2
0·04794	0·3998	0·4002
0·00959	0·4298	0·4307
0·00479	0·4430	0·4438
0·00120	0·4696	0·4708

XX.

Benzoesäure

C	ε_1	ε_2
0·02681	0·4512	0·4513
0·00536	0·4658	0·4652
0·00268	0·4787	0·4795
0·00067	0·4959	0·4973

XXI.

Oxanilsäure + Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·10361	0·3470	0·3490
0·06965	0·3598	0·3592
0·04526	0·3672	0·3692
0·02918	0·3754	0·3772
0·01508	0·3882	0·3882
0·00845	0·3952	0·3944

XXII.

Oxanilsäure + Salpetersäure

C	ε_1	ε_2
0·04790	0·3624	0·3640
0·02449	0·3799	0·3782
0·01327	0·3897	0·3889
0·00762	0·3957	0·3953

XXIII.

Oxanilsäure + Schwefelsäure

C	ε_1	ε_2
0·05420	0·3684	0·3692
0·02024	0·3850	0·3858
0·01051	0·3968	0·3972
0·00549	0·4030	0·4036

XXIV.

Benzoesäure + Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·10361	0·3452	0·3462
0·04526	0·3646	0·3640
0·02918	0·3759	0·3751
0·01508	0·3894	0·3888
0·00845	0·4004	0·3992

XXV.

Benzoesäure + Schwefelsäure

C	ε_1	ε_2
0·05420	0·3669	0·3672
0·02024	0·3846	0·3856
0·01051	0·3976	0·3987
0·00549	0·4103	0·4107

B. Chinhydronketten.

XXVI.

o-Nitrobenzoesäure[6]

C	ε_1	ε_2
0·0333	0·3008	0·2998
0·0167	0·2907	0·2899
0·0083	0·2782	0·2776
0·0067	0·2730	0·2726
0·0033	0·2600	0·2596

XXVII.

o-Nitrobenzoesäure + Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·1036	0·3412	0·3408
0·02918	0·3180	0·3180
0·01508	0·3099	0·3101

[6] Ohne Zusatz.

XXVIII.

o-Nitrobenzoesäure + Schwefelsäure

C	ε_1	ε_2
0·05420	0·3269	0·3269
0·02024	0·3121	0·3127
0·01051	0·3097	0·3101
0·00549	0·3065	0·3071

XXIX.

o-Nitrobenzoesäure + Salpetersäure

C	ε_1	ε_2
0·04790	0·3230	0·3230
0·02449	0·3136	0·3140
0·01327	0·3105	0·3111
0·00762	0·3053	0·3057

XXX.

Pikrinsäure [7]

C	ε_1	ε_2
0·0500	0·3329	0·3238
0·0250	0·3071	0·3079
0·0125	0·2928	0·2932
0·0100	0·2880	0·2883
0·00500	0·2669	0·2672

XXXI.

Pikrinsäure + Salzsäure

C	ε_1	ε_2
0·1036	0·3493	0·3497
0·04526	0·3388	0·3388
0·02918	0·3360	0·3364
0·01508	0·3339	0·3339
0·00845	0·3269	0·3269

Die Verwertung der Ergebnisse zu theoretischen Rechnungen soll später im Zusammenhange mit anderen Messungen erfolgen. Hier sei nur ein Punkt hervorgehoben, der rein chemisch von Interesse sein dürfte: das ist das Verhalten der Pikrinsäure zu den drei anderen organischen Säuren.

Die Löslichkeit zeigt in allen diesen Fällen das bekannte Minimum, also ein Effekt, der durch reine Dissoziationserniedrigung nicht erklärt werden kann. Dies würde man im Sinne der modernen Elektrolytlehre als „Änderung der Aktivitätskoeffizienten" auffassen, also auf die elektrostatische Wirkung der Ionen zurückführen, aber auffallenderweise wirkt die Pikrinsäure, wie alle Tabellen zeigen, merklich stärker als die starken Mineralsäuren, welche hier selbst in ihren höchsten Konzentrationen nur erniedrigen. Der Effekt ist demnach unzweifelhaft spezifisch, und man wird ihn wohl wenigstens zum Teile durch die Annahme einer Addition erklären dürfen, ganz besonders bei der Oxanilsäure.

Dafür spricht auch der Verlauf der Leitfähigkeit. Die drei schwachen Säuren gehorchen für sich allein dem Verdünnungsgesetze; näherungsweise tut das auch die Pikrinsäure [8]. Für jede der drei Kombinationen gelten danach folgende Beziehungen der klassischen Dissoziationstheorie:

---

[7] Ohne Zusatz. Vgl. auch v. Halban und Ebert, Z. physikal. Chem. *112* 1924, S. 359, deren Resultate mit unseren nicht ganz übereinstimmen.

[8] Für diese ist nach den Befunden und Rechnungen von v. Halban und L. Ebert (l. c.) das Ostwaldsche Gesetz nicht gültig. Aber die Rechnung mit Aktivitätsgrößen oder — was auf dasselbe hinauskommt — mit einer Konzentrationsabhängigkeit von k_1 würde unseren Schluß nur quantitativ beeinflussen.

$$1)\quad k_1 = \frac{h \,.\, c_1}{C_1 - c_1} \qquad 2)\quad k_2 = \frac{h \,.\, c_2}{C_2 - c_2} \qquad 3)\quad h = c_1 + c_2$$

$$4)\quad \varkappa \,.\, 10^3 = h\,u + c_1\,v_1 + c_2\,v_2$$

wo der Index 1 der Pikrinsäure zugehört, h, c_1 und c_2 die Konzentrationen des Wasserstoffions und der beiden Anionen bedeuten, u die Beweglichkeit des Wasserstoffions und v_1 und v_2 die der Anionen.

Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich durch den Umstand, daß für alle vier Säuren die Anionbeweglichkeiten v praktisch gleich sind. Setzt man $h + v = 372$, $k_1 = 0{\cdot}17$ für Pikrinsäure, $k_2 = 0{\cdot}000067$ für Benzoesäure, 0·0067 für Nitrobenzoesäure, 0·012 für Oxanilsäure, so findet man aus 3 und 4

$$h = \frac{\varkappa \,.\, 10^3}{372}$$

und mit diesem Werte von h nach 1 und 2 die Größen c_1 und c_2.

Die so ermittelten Zahlen sind oben in den Tabellen XIII bis XV angeführt, und man erkennt, daß sie die vorausgesetzte Gleichung 3 nur bei den beiden Benzoesäuren und auch da nur bei den kleinsten Werten von C_1 erfüllen. Bei größerem C_1 und ganz besonders bei der Oxanilsäure geht die Übereinstimmung verloren. Diese muß also, chemisch gesprochen, sehr stark zur Verbindung mit Pikrinsäure neigen.

Komplexverbindungen mit organischen Säuren sind wohl bekannt, und gerade bei der Pikrinsäure haben v. Halban und Ebert (l. c.) den Schluß gezogen, daß das „Benzolpikrat" in Wahrheit Benzolpikrinsäure sei. Weitere Fälle finden sich in Pfeiffers „Organ. Molekülverbindungen". Danach würden auch unsere Fälle so zu betrachten sein, daß die zweite Säure als „Neutralteil" an die Pikrinsäure addiert wird, natürlich in konzentrationsvariablem Betrage. Aber sie liegen nicht ganz so einfach, denn auch die addierte Säure kann ja Wasserstoffionen bilden, so daß das Additionsprodukt sich etwa wie eine zweibasische Säure verhalten könnte. Außerdem ist natürlich der freigebliebene Rest noch zum Teile dissoziiert.

Die Bildung von Verbindungen aus zwei Fettsäuren ist v. Waentig und Peschek[9] sehr wahrscheinlich gemacht worden. Ich vermute allerdings, gemäß meinen mehrfach[10] ausgesprochenen Vorstellungen von der Konstitution flüssiger und gelöster Stoffe, daß in diesen Fällen nicht Addition nach $A + B = AB$ vorliegt, sondern Substitution, die im einfachsten Falle dem Schema $A_2 + B_2 = 2\,AB$ entsprechen würde.

[9] Z. physikal. Chem. *93*, 1919, S. 529.
[10] Zum Beispiel Z. physikal. Chem. *76*, 1911, S. 374.

Sur la solubilité de l'éther dans les solutions concentrées de quelques acides minéraux

Par M. M.

C. Marie et G. Lejeune

Laboratoire d'Electrochimie de l'Ecole Pratique des Hautes-Etudes, Institut de Chimie, Paris

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Ayant constaté, en vue d'expériences d'oxydations électrochimiques, l'importante solubilité de l'éther dans les solutions concentrées d'acide perchlorique, il nous a semblé intéressant d'établir les courbes de solubilité de l'éther dans les solutions concentrées d'acides minéraux, la littérature ne contenant pas d'indications à cet égard.

Pour employer une méthode simple et rapide, nous nous sommes basés sur l'existence d'un point trouble dû à la diminution de solubilité de l'éther lorsque la concentration en acide diminue: si on ajoute, à température constante, de l'eau goutte à goutte à une solution d'éther dans une solution concentrée d'acide en agitant pour rendre le système homogène, on constate que, lorsque l'on a atteint la saturation, l'addition ultérieure d'une petite quantité d'eau produit d'abord un trouble persistant, puis la séparation du liquide en deux couches.

Expérimentalement, on opére de la façon suivante:

Dans un tube à essai de 50 cm^3 de capacité, on introduit une quantité connue de solution acide concentrée puis un volume déterminé d'éther. On ferme le tube avec un bouchon percé de deux trous: l'un laisse passer l'extrêmité d'une burette contenant de l'eau; l'autre, un tube qui rejoint l'extrêmité supérieure de la burette et permett l'équilibre de pression entre l'atmosphère de la burette et celle du tube. Le tube à essai est plongé dans un thermostat. On ajoute un peu d'eau on agite pour rendre le système homogène et l'on recommence jusqu'à ce que l'on ait obtenu le point trouble.

Connaissant la quantité d'eau que l'on ajoutée on peut facilement déterminer la composition du système au moment de la saturation. En faisant varier les quantités d'acide et d'éther en présence, on peut construire point par point la courbe de solubilité avec une précision de l'ordre de 1 à 2% si on s'arrange pour verser une quantité d'eau de l'ordre de 4—5 cm^3.

L'éther employé a été soigneusement séché et distillé. Pour rendre les résultats expérimentaux comparables entre eux, nous donnons dans les tableaux suivants le poids en grammes *P* d'éther qui se dissout dans 10 cm^3 d'une solution qui contient *M* molécules d'acide par litre.

Les expériences ont été faites à 18° et à 25°.

Acide perchlorique

18°		25°	
M	*P*	*M*	*P*
1·78	3·54	2·50	4·25
3·05	11·0	3·55	11·8
4·07	21·2	3·98	16·50
5·10	35·8	4·70	25·2
7·82	56·5	5·20	31·25
9·50	47·5	5·60	37·7
		5·96	44·2
		7·36	47·0
		10·25	44·2

Acide chlorhydrique

18°		25°	
M	*P*	*M*	*P*
5·40	2·24	5·65	2·4
6·90	4·84	7·50	5·1
10·0	9·55	8·65	7·1
		10·45	9·6

Acide sulfurique

18°		25°	
M	*P*	*M*	*P*
5·92	1·9	6·22	2·0
6·50	3·0	6·80	3·2
8·15	6·75	8·15	6·4
8·75	8·60	9·25	9·35
9·05	10·0		

Acide phosphorique

18°		25°	
M	*P*	*M*	*P*
7·6	3·1	7·75	2·3
8·58	7·3	8·60	5·55
10·10	12·6	10·3	10·60

Ces résultats expérimentaux sont réunis dans la figure ci-après où sont représentées les courbes de solubilité de l'éther dans les solutions d'acide perchlorique à 10° et à 25°, ainsi que les courbes de solubilité à 25° dans les solutions d'acides chlorhydrique, sulfurique et phosphorique.

Alors qu'en présence de ces trois derniers acides, les solubilités sont comparables entre elles et relativement peu prononcées, en présence d'acide perchlorique la solubilité de l'éther

est exceptionnellement grande et présente un maximum pour une concentration en acide variant de 6·5 à 7 *M*, suivant la température.

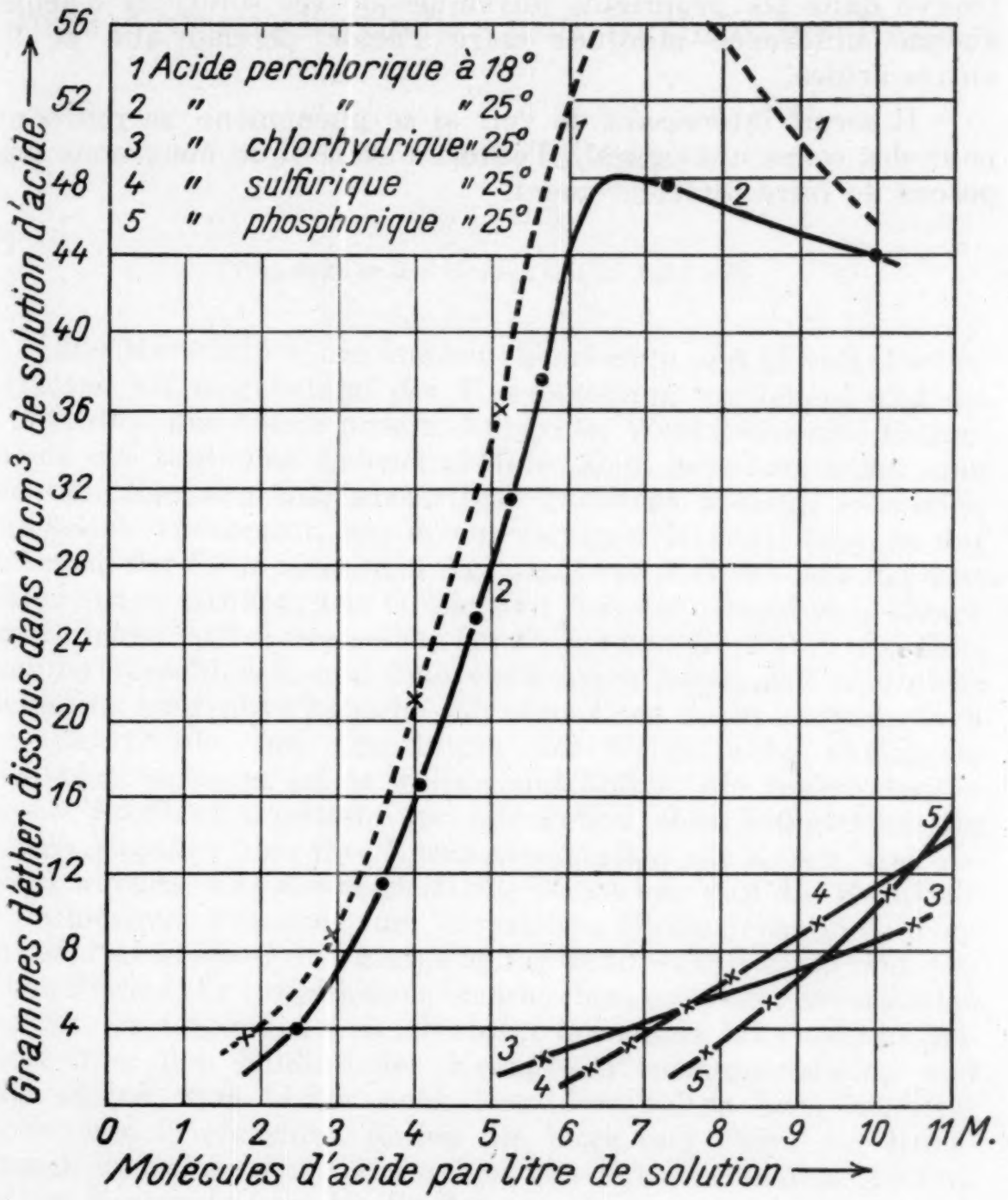


Fig. 1.

En utilisant les parties sensiblement droites de ces courbes on peut calculer l'augmentation de solubilité de l'éther quand on augmente la teneur en acide. En faisant le calcul en molécules, on constate que, pour une augmentation d'acidité correspondant à 1 molécule par litre, on obtient une augmentation de solubilité de:

20	molécules	d'éther	pour	1	molécule	d'acide perchlorique
7·5	"	"	"	1	"	d'acide phosphorique
2·25	"	"	"	1	"	d'acide sulfurique
1·8	"	"	"	1	"	d'acide chlorhydrique

On ne peut actuellement donner aucune interprétation théorique de cette anomalie. Il est probable qu'elle est due plutôt à une cause physique qu'à une cause chimique, bien qu'on ne trouve dans les propriétés physiques de ces solutions d'acides aucune différence marquée entre l'acide perchlorique et les autres acides.

Il serait intéressant de voir si ce phénomène se reproduit pour des corps analogues à l'éther: c'est ce que nous nous proposons de faire ultérieurement.

Korngrenze und Korngröße, ihre Bedeutung für einige wissenschaftliche und technische Fragen

Von

Franz Skaupy (Berlin)

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Die Materialien, die uns bei chemischen und physikalischen Arbeiten als Gegenstand der Untersuchung vorliegen, und die Werkstoffe, aus denen unsere Apparate, Werkzeuge und Gegenstände des täglichen Lebens gebildet sind, bestehen, wenn man von den Körpern mit glasartiger Struktur absieht, entweder, was selten vorkommt, aus einem einzigen Kristall oder in der Mehrzahl der Fälle aus einem Aggregat von Kriställchen der verschiedensten Größen. Die Größe und Art der Anordnung dieser Kriställchen ist bei demselben Stoffe je nach Herkunft und Herstellung verschieden, und man weiß schon lange, daß zahlreiche chemische und physikalische Eigenschaften nicht unwesentlich von der Größe und Anordnung der Kriställchen abhängen. Nichtsdestoweniger ist es weitgehend üblich, die Eigenschaften solcher Stoffe zu ermitteln und anzugeben, ohne daß gleichzeitig nähere Angaben über ihre Zusammensetzung aus Kristalliten gegeben werden, was die begreifliche Folge hat, daß die Resultate verschiedener Forscher an demselben Stoffe erheblich voneinander abweichen und auch die Verwendbarkeit eines und desselben Stoffes für verschiedene Gebrauchszwecke sehr verschieden ausfällt. Im folgenden will ich einige besonders interessante Beispiele über den Einfluß der Korngröße zusammenstellen und auch zeigen, was bisher noch besonders selten berücksichtigt wurde, wie in einzelnen Fällen die Lage und Form der Korngrenzen zwischen den Kristalliten von entscheidendem Einfluß auf die Eigenschaften des Stoffes ist.

Duktilität und Härte.

Wir wollen vergleichsweise einen gezogenen Wolframdraht und einen sogenannten Einkristallfaden (Pintsch) betrachten. Beide lassen sich, wenn sie nicht zu dick sind, bequem biegen und wickeln, ohne zu brechen. Erhitzt man sie aber auf etwa 2000° C, dann ist der Wolframdraht spröde, während der Pintschdraht seine Biegsamkeit unverändert beibehalten hat. Die Erklärung finden wir, wenn wir von den Drähten vor und nach der Wärmebehandlung Längsschliffe herstellen, die mit geeigneten Lösungsmitteln angeätzt sind (Abb. 1). Der gezogene

Draht zeigt dann vor dem Erhitzen (*a*) eine faserige Struktur (Ziehstruktur), nach dem Erhitzen ist er feinkristallinisch. Der „Pintsch"-Draht (*b*) zeigt vor und nach dem Erhitzen dieselbe Struktur, aus wenigen Kristalliten bestehend, deren Länge eine Anzahl (oft sehr viele) Fadendurchmesser beträgt. Der ungeglühte Wolframdraht besteht offenbar aus einer großen Anzahl zur Drahtachse paralleler Kristallite, die durch den Ziehprozeß entstanden sind. Diese Kristallfasern zerfallen beim Erhitzen in kleine Kriställchen, während gleichzeitig die Biegsamkeit des Drahtes verschwindet. Man kommt so zu dem Schluß, daß eine gewisse Länge der Kristallite für die Biegsamkeit notwendig ist, da diese Länge den Kristalliten des Pintschdrahtes und den Fasern des gezogenen Drahtes gemeinsam ist. Allerdings ist für die Biegsamkeit des gezogenen Drahtes wohl auch noch der Umstand von Bedeutung, daß die einzelnen Fasern sehr dünn sind und sich etwas in der Längsrichtung verschieben können und elastisch biegsam sind, ähnlich wie ein dickes Bündel aus Drähten sich viel leichter biegen läßt als ein massiver Draht von der Dicke des Bündels. Zur Vervollständigung unserer Erklärung ist noch eine andere Beobachtung nützlich. Auch Pintschdrähte zeigen eine gewisse Bruchneigung, u. zw. eine um so größere, je kürzer ihre Kristallite sind, und es zeigt sich, daß der Bruch fast immer an der Stoßstelle (Korngrenze) zwischen zwei Kristalliten erfolgt. Nun wird auch die Brüchigkeit des geglühten, kleinkristallinischen Wolframdrahtes verständlich; sie ist offenbar durch die zahlreichen Stoßstellen zwischen den Kristalliten bedingt.

Bisher haben wir nur von Wolfram gesprochen. Die Erfahrung hat ergeben, daß nicht bei allen Drähten die Biegsamkeit durch Glühen verschwindet. Bei dem geglühten Eisendraht ist die ursprüngliche Faserstruktur verschwunden, der Draht besteht aus kleinen Kristallen und trotzdem bleibt er biegsam. Diese Tatsache scheint der beim Wolfram gegebenen Erklärung für die Biegsamkeit zu widersprechen. Um aus diesem Dilemma herauszukommen, betrachten wir den Vorgang des Bruches eines Drahtes beim Biegen oder des Reißens bei der Bestimmung der Zugfestigkeit etwas näher. Das Brechen bzw. Reißen kann entweder an der Grenze zweier Kristallite oder im Kristalliten selbst erfolgen. (Intrakristallin oder innerkristallin.) Man weiß seit langem, daß beide Möglichkeiten tatsächlich vorkommen, ja daß bei einem und demselben Metall je nach der Temperatur (und wohl auch anderen Umständen) der eine oder der andere Fall bevorzugt sein oder ausschließlich vorkommen kann. Bei den meisten Metallen, die in Form von Drähten verwendet werden, tritt der Bruch bei gewöhnlicher Temperatur innerkristallin, also im Kristalliten, ein, oder, wie man sich auch ausdrücken kann, die Korngrenzfestigkeit ist größer als die Festigkeit des Kristalliten. Diese Tatsache ist überaus überraschend, denn nichts wäre einleuchtender als die Auffassung, daß der Bruch

mit Vorliebe an der Korngrenze erfolge, als der Stelle, wo der Zusammenhang des Drahtes durch eine Trennungsfläche von vornherein gelockert zu sein scheint. Hier erhebt sich die interessante Frage, auf die wir später noch näher zurückkommen: Was ist eigentlich eine Korngrenze, wenn ihre Festigkeit größer sein kann als die des Kristalliten selbst? Sie hat doch offenbar ihre besonderen Eigenschaften, fast wie eine besondere Art von Stoff.

Kehren wir zum Wolfram zurück. Wir haben nun die beim Wolframdraht beobachteten Erscheinungen offenbar dahin zu deuten, daß hier im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen, wenigstens bei Zimmertemperatur, die Festigkeit der Kristallite größer ist als die der Korngrenze, und man kann nach der Ursache dieser Ausnahmestellung des Wolframs fragen. Ich habe folgende Deutung versucht: angenommen die Korngrenzenfestigkeiten der verschiedenen Metalle (sie sind natürlich keine genau definierten Größen, sondern hängen von der Lage, Ausdehnung und Form der Korngrenzen und anderen Umständen ab) seien nicht so sehr voneinander verschieden und liegen höher als die Zugfestigkeiten der Einkristalle derselben Metalle. Dann wird bei einem Metall, das im Einkristall eine abnorm hohe Festigkeit besitzt, die Korngrenzenfestigkeit unter die des Kristalls zu liegen kommen. Nun hat der Wolframeinkristall tatsächlich eine besonders hohe Zugfestigkeit (etwa 110 kg/mm^2) und dies ergibt somit die Erklärung für das besondere Verhalten des Metalls. Zum Vergleich hat auf meine Veranlassung Herr C. Agte (nicht veröffentlicht) die Zugfestigkeit des Molybdäneinkristalls untersucht und einen Wert von ca. 35 kg/mm^2 erhalten, also ganz wesentlich niedriger als bei Wolfram. Dementsprechend verhält sich Molybdän (das als Schwestermetall für einen Vergleich besonders geeignet ist) auch wesentlich anders als Wolfram, wie aus folgendem hervorgeht: Im Jahre 1907, einige Zeit bevor die Duktilisierung des Wolframs in Amerika durchgeführt wurde, gelang es mir (im Laboratorium der damaligen Auergesellschaft, wissenschaftliche Oberleitung: Fritz Blau), duktile Fäden aus Molybdän herzustellen, indem aus Molybdänpulver mit einem Bindemittel gespritzte Fäden in einer gegen das Metall indifferenten bzw. reduzierenden Atmosphäre bei sehr hoher Temperatur gesintert wurden. Fäden dieser Art zeigen im Schliff (Abb. 2) eine grobkristalline Struktur, bei der ein Kristall nur selten den ganzen Querschnitt erfüllt und selten wesentlich länger war als ein Fadendurchmesser ist, und haben trotzdem eine für verschiedene Zwecke[1] genügende Duktilität. Wolframfäden von

[1] Aus den Fäden wurden Halter für Glühlampen hergestellt, da das Ziehen von Molybdän- und Wolframdrähten erst später bekannt wurde. Übrigens stellten diese Fäden nicht nur den ersten gelungenen Duktilisierungsversuch auf dem Gebiet der beiden so ähnlichen Glühlampenmetalle Molybdän und Wolfram dar, sie bilden auch den Vorläufer des Pintsch-Einkristallfadens, der sich von ihnen dadurch unterscheidet, daß er aus Wolfram besteht und längere Kristalle besitzt, da bei Wolfram im Sinne der hier vorgetragenen Anschauung die Duktilität erst bei längeren Kristallen auftreten kann. Inwieweit diese duktilen Molybdänfäden auf

ähnlicher Struktur, ähnlich hergestellt, sind durchaus spröde. Es tritt somit der Unterschied in der Kristallitenfestigkeit im Sinne obiger Erklärung deutlich zutage.

Gleichzeitig wird aber unsere Aufmerksamkeit wieder auf den schon erwähnten Einfluß der Länge der Kristalle in dem Draht hingelenkt bzw. auf den Einfluß der Korngröße auf die Duktilität. Beim Übergang zu weniger langen Kristalliten im Draht oder Faden, also bei Abnehmen der Korngröße, wächst naturgemäß die Zahl der Stoßstellen, die bei den Metallen, deren innerkristalline Festigkeit größer ist als die intrakristalline, bei Beanspruchung zum Bruch führen und die Sprödigkeit bedingen. Es macht sich aber offenbar noch ein anderer Einfluß geltend. Je kleiner der Kristallit, um so geringer ist die Zahl der Gleitflächen, die sich in ihm bei gegebener Temperatur ausbilden können, um so weniger plastisch ist er. Da nun jedem innerkristallinen Bruch eine Einschnürung vorausgeht, steigt mit dieser Abnahme der Plastizität des Kristalliten auch seine Festigkeit und kann schließlich größer werden als die Korngrenzenfestigkeit, d. h. auch polykristalline duktile Drähte können mit abnehmender Korngröße spröder werden, wie man bei den besprochenen Molybdänfäden leicht beobachten konnte, wenn sie nicht in der richtigen Weise gesintert wurden und deshalb kleinkristallinisch ausfielen.

Die letzten Betrachtungen leiten uns zum Problem der Härte hinüber. Obwohl eine einheitliche Definition der Härte heute noch ebenso fehlt wie eine einheitliche Bestimmungsmethode für alle Stoffe und daher die Werte je nach der Methode nicht unerheblich differieren, haben sich doch sehr deutliche Zusammenhänge zwischen den erhaltenen Zahlen und anderen physikalischen Eigenschaften gewinnen lassen. Es sei vor allem auf die zusammenfassende Arbeit von E. Friedrich: „Über die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente", Berlin 1926, hingewiesen, in der versucht wird, eine Funktion der Wertigkeiten und der Atomvolumina bzw. der Gitterabstände der in dem betreffenden Element bzw. Verbindung enthaltenen Atome als Maß der Härte zu benutzen. Der Vergleich der so berechneten Zahlen mit den experimentell gewonnenen fällt tatsächlich recht günstig aus. Doch zeigt diese Untersuchung, wie verschiedene andere, deutlich die Tendenz, die Härte eines Stoffes möglichst allein aus seiner chemischen Zusammensetzung und dem Gitterbau abzuleiten, und es wird interessant sein, zu untersuchen, wie weit eine solche Auffassung berechtigt ist.

---

die Ausbildung des Ziehprozesses in Amerika fördernd gewirkt haben (sie waren den Amerikanern auf Grund von Austauschverträgen mit deutschen Firmen lange vor der Zeit bekannt, zu der das Ziehverfahren aus Amerika kam) entzieht sich meiner Kenntnis. Doch ist ein solcher Einfluß anzunehmen, da Wolfram und Molybdän vor der Herstellung dieser Fäden als spröde Metalle galten und der Nachweis, daß das eine von beiden in duktiler Form erhalten werden kann, naturgemäß auf alle Duktilisierungsbestrebungen fördernd wirken mußte.

Schon seit langem ist man gewöhnt, bei Stählen die Härte und Festigkeitseigenschaften mit der Größe und Anordnung der sie bildenden Kristallite in Verbindung zu bringen und sogar kolloidchemische Gesichtspunkte auf die Metallurgie anzuwenden (vgl. z. B. G ü r t l e r, „Metallographie", ferner Wolfgang Ostwald: „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", ferner S a u e r w a l d : „Kolloidchemische Gesichtspunkte in der Metallurgie" in L i e s e g a n g s „Kolloidchemischer Technologie", S. 675 u. f.). Ich möchte aus der großen Zahl der Untersuchungen nur einen besonders eklatanten Fall herausgeifen, der zeigt, wie ungeheuer groß unter Umständen der Einfluß der Korngröße sein kann. Der Graphit ist allgemein als sehr weicher Stoff bekannt. Neuerdings ist nun gezeigt worden (vgl. Else K o c h-H o l m: „Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns" 6, 1927, S. 188), daß die verschiedenen Kohlesorten (auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen hat man triftigen Grund zur Annahme, daß sich die Kohlesorten und Graphit nur durch verschiedene Größe und Anordnung der Kristallite voneinander unterscheiden) eine Härte aufweisen, die in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Korngröße steht und bei bestimmter Korngröße die des Korunds überschreitet.

Bei dem Versuch, diese große Abhängigkeit der Härte von der Korngröße zu verstehen, kehren wir zu unseren Betrachtungen über die Biegsamkeit der Drähte zurück. Wir haben dort gesehen, daß bei abnehmender Größe der Kristallite deren Festigkeit, also ihr Widerstand gegen plastische Verformung, die im weiteren Verlauf zum Bruch führt, steigt. Das heißt nichts anderes als: die Härte des ganzen Gebildes wächst. Übrigens, wie man voraussehen kann, nur so lange, bis die Kristallitenfestigkeit durch Mangel an Gleitflächenbildung die Korngrenzenfestigkeit übersteigt, denn dann tritt an Stelle einer Deformation in Kristalliten eine Trennung der Teilchen an der Korngrenze ein.

Man sieht aus dieser Betrachtung, daß auch für die Härte polykristalliner Stoffe sowohl die Eigenschaften der Kristalliten wie die der Korngrenzen maßgebend sein müssen, also Größe und Form der Kristalliten und Art des Stoffes. Man wird auch hier von einer Härte der Kristallite und einer Härte der Korngrenzen sprechen und den niedrigeren der beiden Werte als maßgebend für die Härte des ganzen Körpers ansehen dürfen, da ja eine Trennung oder Formänderung der Teilchen an den Stellen geringsten Widerstandes erfolgt. Auch die Erscheinungen der Härte führen uns somit dazu, nach dem Wesen der Korngrenzen zu fragen.

In diesem Zusammenhange ist es auch nötig, den großen Einfluß zu betrachten, den eine mechanische Bearbeitung auf die Härteeigenschaften, insbesondere bei Metallen, zeigt. Bekanntlich ist dieser Einfluß (die sogenannte Verfestigung) auch bei Einkristallen sehr deutlich, so daß auf den ersten Blick zwischen

dieser Verfestigung und dem Anwachsen der Härte polykristalliner Körper mit abnehmender Korngröße kein Zusammenhang zu bestehen scheint, da keine Korngrenzen vorhanden sind. Hier gaben Röntgenuntersuchungen an deformierten Einkristalldrähten einen deutlichen Fingerzeig. Karl Becker (Ztschr. Physik *42*, 1927, S. 226 u. f.) konnte z. B. zeigen, daß deformierte Einkristalldrähte aus Wolfram selbst nach dem Ausglühen im Röntgenbild ähnliche Erscheinungen zeigen wie polykristalline Drähte, obwohl metallographisch keine Korngrenzen nachweisbar sind. Es bilden sich also durch Deformation im Einkristall eine große Anzahl von Kristallpartien aus, deren Grenzen den Korngrenzen richtiger Kristallite in verschiedener Beziehung ähnlich sind. Eine dieser Beziehungen ist das Auftreten einer größeren Härte gegenüber dem unversehrten Einkristall (vgl. auch Smekals „Untersuchungen über Fehlerstellen in Kristallen").

Zusammenfassend wird man sagen können, daß die Auffassung der Härte als einer durch die chemische Natur des Stoffes allein bedingten Eigenschaft im Sinne des Hauptteils der Friederichschen Abhandlung (Friederich bespricht ja auch einige Ausnahmen, z. B. die Härte von Mischkristallen) wohl nur für den unversehrten Einkristall zweckmäßig ist, während bei polykristallinen Körpern Abweichungen eintreten können, die oft selbst der Größenordnung nach von diesen Normalwerten abweichen. Es geht daher nicht an, aus der Friederichschen Härtefunktion zu weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie z. B.: es könne nichts Härteres geben als den Diamanten. Tatsächlich wird von einigen Körpern, z. B. dem Borkarbid B_6C, eine größere Härte behauptet, und es besteht durchaus die Möglichkeit, daß hier Korngrößenfragen eine wesentliche Rolle spielen, wie überhaupt systematische Versuche, die Härte von Stoffen oder Stoffgemischen durch Herstellung bestimmter Korngrößenverhältnisse zu erhöhen, nicht vorliegen [2].

Die Leitfähigkeit poröser polykristalliner Körper.

Ich komme nun zu einem anderen interessanten Gebiet, wo Korngröße und Korngrenze eine ausschlaggebende Rolle spielen. Lange Zeit war man der Meinung, daß für Kohle und Graphit der elektrische Widerstand und sein Temperaturkoeffizient wesentlich von dem der reinen Metalle abweichen. Daß sich Kohlefäden durch starkes Erhitzen in einen Zustand bringen lassen, der dem der Metalle ähnlicher ist, ist seinerzeit schon durch die Einführung der sogenannten metallisierten Kohlefäden bei Glüh-

[2] Die Eigenschaften des neuen Hartmetalls aus Wolframkarbid (vgl. Z. Elektrochem., 1927, S. 487) scheinen sehr wesentlich durch Korngrößenverhältnisse bedingt zu sein. Auch einige Ritzhärteversuche, die Verfasser vor einiger Zeit an keramisch hergestellten kleinkristallinen Rubinen anstellen ließ, sprechen für eine Erhöhung der Härte.

lampen deutlich geworden. Erst in den letzten Jahren ist nach einigen erfolgreichen Vorarbeiten anderer von Ryschkewitsch gezeigt worden, daß ganz reiner, bei den höchsten Temperaturen hergestellter Graphit nicht nur eine ähnlich hohe Leitfähigkeit aufweist wie reine Metalle, sondern sogar denselben Temperaturkoeffizienten. Graphit ist also ein richtiges Metall. Durch dieses Ergebnis wird es klar, daß die früher bekannten abweichenden Werte auf den Sinterungsgrad, also auf Korngröße und Porosität bzw. die Korngrenzenausbildung zurückgeführt werden müssen. Für die Kohlefäden der Glühlampen, deren Porosität übrigens durch das spezifische Gewicht des Fadens deutlich gemacht wird, hatte die poröse kleinkristallinische Struktur eine besondere Bedeutung. Sie verursachte einen wesentlich höheren Widerstand des Fadens, so daß man, verglichen mit den Metallfäden der heutigen Lampen, mit wesentlich kürzeren Leuchtkörpern auskommen konnte, außerdem war der schwach negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes für den Anlaufstrom nicht ungünstig. Endlich bedingt, worauf bisher meines Wissens nicht aufmerksam gemacht ist, die poröse Struktur im Einklang mit dem, was weiter oben über die vergrößerte Härte feinkristallinischen Kohlenstoffes gesagt wurde, die bekannte Härte und Festigkeit des Kohlefadens, während ein Faden aus Graphit offenbar viel zu weich gewesen wäre. Von dieser Auffassung des Kohlefadens ausgehend, habe ich vor einiger Zeit[3] beim Wolfram ähnliche Erscheinungen gesucht und gefunden. Aus relativ grobkörnigem Wolframpulver (anscheinend kommt es auf das Fehlen größerer Mengen von wesentlich feinerem Korn an) lassen sich durch Pressen und Sintern zweckmäßig unter Zumischung leicht verdampfender Füllsubstanzen poröse Körper herstellen, die eine wesentlich geringere Leitfähigkeit und weitaus niedrigere Temperaturkoeffizienten des Widerstandes aufweisen als kompaktes Wolfram. Allerdings gelang es nicht, diese Eigenschaften bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur so unverändert zu halten wie bei Kohlefäden. Auch waren die porösen Wolframkörper sehr brüchig.

Es erhebt sich da die interessante Frage nach den Ursachen des Sinterungsvorganges und der veränderten Leitfähigkeit. Ohneweiters dürfte klar sein, daß es sich um eine Korngrößen- und Korngrenzenfrage handelt. Was zuerst den Sinterungsvorgang anlangt, gilt es zu erklären, warum die Wolframkörper ihre poröse Struktur um so viel leichter verlieren als die Kohlefäden. Ein Verdampfungsvorgang kann wohl nicht die Ursache sein, da Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit gerade bei Kohlefäden viel höher sind als bei Wolfram. Man könnte an die Oberflächenspannung als treibende Kraft und an die Plastizität der Kristallite als (reziprokes) Maß des bei der Sinterung zu

[3] Vgl. Vorreferat zu meinem für die Münchener Tagung der Bunsen-Gesellschaft 1928 angekündigten Vortrag, der nicht gehalten wurde, da die Arbeiten aus äußeren Gründen nicht rechtzeitig zu Ende geführt werden konnten.

überwindenden Widerstandes denken. Endlich kann die Art des Kristallgitters von Einfluß sein. Falls eine größere Plastizität des Wolframs die Hauptrolle spielt, müßte poröses Tantalkarbid (Versuche in dieser Richtung sind beabsichtigt), das einen wesentlich höheren Schmelzpunkt und eine höhere Erweichungstemperatur besitzt, leichter zu Körpern mit beständiger poröser Struktur verarbeitet werden können. Es handelt sich hier um ein allgemeineres wissenschaftlich und technisch interessantes Problem: die Herstellung metallischer, beim Erhitzen unveränderlicher Körper von höherem Widerstand, als das kompakte Metall ihn aufweist.

Auch die Leitfähigkeit nichtmetallischer Leiter wurde in den letzten Jahren als deutlich abhängig von der Korngröße gefunden (vgl. Hevesy, Ztschr. Physik 36, S. 481, und die Arbeiten von Smekal), u. zw. in dem Sinne, daß Einkristalle schlechter leiten als polykristalline Körper aus derselben Substanz. Da man nicht gut annehmen kann, daß die Leitfähigkeit innerhalb des Kristalliten besser geworden ist, muß man eine Leitung längs der Korngrenzen voraussetzen. In dieselbe Richtung weist der Umstand, daß reine Oxyde ein wesentlich schlechteres Leitvermögen besitzen als Oxyde mit kleinen Beimengungen anderer Oxyde, u. zw. nur dann, wenn die beigemengten Oxyde mit dem Hauptbestandteil des Körpers keine Mischkristalle bilden, sondern zwischen den Korngrenzen desselben verteilt sind. Die Korngrenzen zeigen also gewissermaßen eine besondere Eigenleitfähigkeit, die mit der des Kristalliten scheinbar nichts zu tun hat.

Nach einer bekannten Maxwellschen Beziehung besteht nun ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Lichtabsorption:

Lichtabsorption und Strahlung.

Man hätte auf Grund dieser Beziehung vermuten können, daß nichtmetallische Körper bei den Temperaturen, bei denen sie zu leiten anfangen, auch eine beträchtliche Lichtabsorption und damit Lichtstrahlung aufweisen. Tatsächlich weiß man schon lange, daß manche bei gewöhnlicher Temperatur weiße Körper, wie der Nernst-Stift, bei hohen Temperaturen in ihren Strahlungseigenschaften sich dem schwarzen Körper nähern. Auch hier lassen sich in einzelnen Fällen, wie der Verfasser mit seinen Mitarbeitern gezeigt hat, deutlich Zusammenhänge mit der Korngröße nachweisen. So wurden die Strahlungseigenschaften von weißem Saphir und Rubin mit denen der entsprechenden kleinkristallinischen Körper, also reinem Aluminiumoxyd und chromhaltigem Aluminiumoxyd, verglichen und gezeigt, daß die Strahlung der letzteren wesentlich höher und weniger selektiv ist (vgl. Physikal. Ztschr. *28*, 1927, S. 82). Es entsteht nun die Frage, ob die stärkere Absorption kleinkristallinischer nichtmetallischer Stoffe bei hoher Temperatur auf steigende Absorption in den Kristallen selbst, verstärkt durch die

langen Lichtwege, die bei den vielfachen Reflexionen an den Grenzen der Kristallite sich ergeben, zurückzuführen ist oder ob die Korngrenzen selbst zu absorbieren und zu strahlen beginnen. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Korngrenzenleitfähigkeit fester Elektrolyte bin ich zur Auffassung gekommen, daß mindestens ein Teil der Strahlung den Korngrenzen selbst zukommt. Diese Frage kann von erheblicher Bedeutung für technische Probleme sein (Beleuchtungstechnik, Heiztechnik), da eine stark selektive Strahlung nichtmetallischer kleinkristallinischer Stoffe bei hohen Temperaturen nur dann möglich ist, wenn die Kristallite nur in bestimmten Spektralbezirken strahlen und die eben besprochene, vermutlich immer über das ganze Spektralgebiet annähernd gleichmäßig verteilte Korngrenzenstrahlung nicht vorhanden ist. Es handelt sich also darum, festzustellen, von welchen Umständen die Strahlung der Korngrenzen abhängig und wie groß sie bei den verschiedenen Stoffen ist.

Die Abhängigkeit der Strahlungseigenschaften von der Korngröße, auf die ich vor wenigen Jahren im Zusammenhang mit beleuchtungstechnischen Fragen zuerst hinwies (vgl. Ztschr. Physik *12*, 1922, S. 183), ist bisher merkwürdig wenig beachtet worden, obwohl sie ganz unabhängig von der besonderen Wirkung der Korngrenze stets vorhanden sein muß, und die Abhängigkeit der Farbe eines Stoffes von der Feinheit seiner Teilchen seit langem geläufig ist. W. Ostwald hat schon vor langer Zeit den Unterschied zwischen gelbem und rotem Quecksilberoxyd auf die Korngröße zurückgeführt. Auch sonst hat ja der große Unterschied der Eigenschaften eines und desselben Stoffes je nach der Korngröße sehr oft zur irrigen Annahme verschiedener Modifikationen geführt, wofür Kohle und Graphit das beste Beispiel abgeben, und auch heute scheint noch eine große Anzahl von Substanzen, die für chemische Individuen oder besondere Modifikationen gehalten werden, sich aus anderen wohl bekannten Stoffen, aber in besonderer Korngrößenverteilung zusammenzusetzen, z. B. dürfte das blaue Wolframoxyd ein kolloidales Gemenge von WO_2 und WO_3 sein.

Zum Schluß soll noch einiges über das Wesen der Korngrenze gesagt werden. Der Umstand, daß man in einigen der besprochenen Fälle von besonderen Eigenschaften der Korngrenzen, verglichen mit den Eigenschaften der angrenzenden Kristallite, sprechen kann, ja sogar für diese Eigenschaften, wenn auch annähernd, Zahlenwerte angeben kann, hat dazu geführt, die Korngrenze als eine Art besonderen Stoffes zu betrachten. Wenigstens läuft die Theorie der Amorphisten (vgl. Rosenhain, Int. Ztschr. Metallographie, 3, 1913, S. 276), die zwischen den Kristalliten den Stoff in amorphem Zustande annehmen, darauf hinaus. Ohne Zweifel steckt in dieser Auffassung ein richtiger Kern (vgl. auch Sauerwald, l. c.). Vielleicht läßt sich dieser wie folgt formulieren: Nach der heutigen Auffassung von Atom und Kristall

sind die Eigenschaften eines Kristalliten gegeben durch die in dem Raume, den er einnimmt, vorhandenen Kraftfelder, stammend von Atomkern und Elektronen. Auch in der Korngrenze sind solche Kraftfelder vorhanden, die von den angrenzenden Atomen stammen, aber naturgemäß andere sind als innerhalb der Kristallite selbst. Beispielsweise können in den Korngrenzen freie Elektronen oder Ionen vorhanden sein. Verschiedene Erscheinungen, wie die Reibungselektrizität, weisen darauf hin. Dadurch würde verständlich, daß die Korngrenzen eine besondere Leitfähigkeit und den Metallen ähnliche Strahlungseigenschaften besitzen. Auch die Form der Korngrenze muß für ihre Eigenschaften von Wichtigkeit sein. Von ihr hängt es ab, welchen Netzebenen der angrenzenden Kristallite sie an einer bestimmten Stelle parallel läuft und davon wieder die Art der Kraftfelder, die in ihr herrschen. Wichtig ist auch die Frage, wie weit sich die anormalen Kraftfelder erstrecken, denn davon hängt es ab, welcher Teil des Raumes eines kleinkristallinischen Körpers von anormalen und welcher von normalen, dem ungestörten Gitterbau entsprechenden Kraftfeldern erfüllt ist. Das polykristalline Aggregat kann gewissermaßen aus zwei Stoffen zusammengesetzt gedacht werden, dem Kristallitenstoff und dem Korngrenzenstoff (eigentlich mehreren, da Übergänge der Kraftfelder vorhanden sind). Da bei immer weiter abnehmender Korngröße schließlich die molekulare Verteilung das Ende bildet und diese dem ungestörten Einkristalle entspricht, von dem man ausgegangen ist, müssen bei irgendeiner dazwischen liegenden Korngröße die spezifischen Korngrenzeneigenschaften ein Maximum besitzen. Beispielsweise entspricht vielleicht das Maximum der Härte in der früher erwähnten Arbeit von Else K o c h - H o l m bei Kohlenstoff bestimmter Teilchengröße dieser Auffassung.

Zur Kenntnis der β-Naphtholdisulfochloride

Von

Jakob Pollak, Erich Gebauer-Fülnegg und Eugen Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

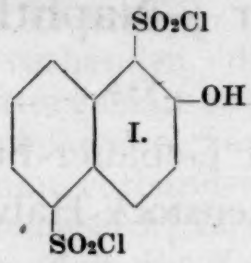
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *β*-Naphthol wurden seinerzeit in der Hauptsache zwei isomere Naphtholdisulfochloride erhalten[1], die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden konnten. Für das eine der beiden 2-Naphtholdisulfochloride (F. P. 111°) konnte bereits damals[2] die Formel eines 2-Naphthol-1, 6-disulfochlorides festgelegt werden. Die Konstitution des zweiten isomeren 2-Naphtholdisulfochlorides (F. P. 177°) wurde nun in vorliegender Arbeit einwandfrei aufgeklärt.

Das 2-Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 177° entstand nämlich auch aus 2-Naphthol-5-sulfosäure sowie aus dem Kaliumsalze der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure in der Kälte, u. zw. in letzterem Falle unter Abspaltung der Carbäthoxygruppe. Durch diese zwei Darstellungsweisen erscheint für den einen der beiden Sulforeste die Stellung 5 erwiesen. Für den zweiten, bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *β*-Naphtholsulfosäuren eingeführten Sulforest konnte nach den bisher gemachten Beobachtungen a priori die Stellung 1 als wahrscheinlich angenommen werden, was durch die Feststellung, daß in dem fraglichen 2-Naphtholdisulfochloride eine Sulfogruppe durch konzentrierte Salzsäure abspaltbar war, erhärtet wurde. Daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur die in Stellung 1 befindlichen Sulfogruppen abspaltbar sind, ist schon in der Literatur bekannt. Bezüglich des 2-Naphthol-5-sulfochlorides wurde auch in vorliegender Arbeit experimentell bewiesen, daß es bei der oben angeführten Behandlung unverändert bleibt. Die aus dem fraglichen Disulfochloride entstandene 2-Naphtholmonosulfosäure konnte durch Carbäthoxylieren und nachheriges Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Übereinstimmung mit den Erwartungen in das auch aus 2-Naphthol-5-sulfosäure dargestellte 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid übergeführt werden. Das fragliche Disulfochlorid ist also das 2-

[1] J. Pollak, E. Gebauer-Fülnegg und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 187, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 187.

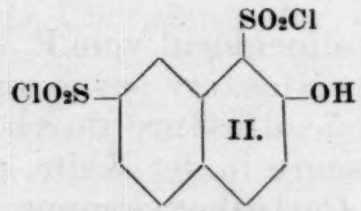
[2] J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 203.

Naphthol-1, 5-disulfochlorid. Mit dieser Konstitution (I) steht auch das Verhalten bei der Kuppelung der alkalischen Lösung des



Anilides in Übereinstimmung, da der hiebei entstehende Niederschlag nur schwach gefärbt ist. (Abnormale Kuppelung [3] oder teilweise Verdrängung des in 1 befindlichen Substituenten.)

Ein weiteres 2-Naphtholdisulfochlorid (F. P. 169°, F. P. seines Anilides 233°) konnte im Verlaufe der vorliegenden Versuche erhalten werden, als die 2-Naphthol-7-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure längere Zeit in Reaktion gebracht wurde. Da bisher die Chlorsulfonsäure in β-Naphtholderivaten — eventuell neben anderweitiger Substitution — stets auch in Stellung 1 substituierend gewirkt hat, muß angenommen werden, daß dies auch bei vorliegendem Naphtholdisulfochloride der Fall ist, es folglich das 2-Naphthol-1, 7-disulfochlorid (II) darstellt. Diese Überlegung



diente auch bereits im D. R. P. 77.596, nach welchem aus 2-Naphthol-7-sulfosäure bei der Sulfurierung mit Chlorsulfonsäure die 2-Naphthol-1, 7-disulfosäure entsteht, zur Konstitutionsermittlung, indem aus der Abspaltbarkeit des einen Sulforestes mittels Salzsäure auf die Stellung 1 für denselben geschlossen wurde. Das nach diesem Patente hergestellte Kaliumsalz der 2-Naphtholdisulfosäure konnte auch durch Verseifung des vorher besprochenen 2-Naphtholdisulfochlorides vom F. P. 169° erhalten werden. Zur einwandfreien Identifizierung der auf beiden Wegen dargestellten Kaliumsalze untereinander sowie zur Festlegung des Zusammenhanges mit dem aus 2-Naphthol-7-sulfosäure direkt erhaltenen Naphtholdisulfochloride führte der Mischschmelzpunkt der aus den beiden Kaliumsalzen mittels Chlorsulfonsäure neuerlich dargestellten 2-Naphtholdisulfochloride.

2-Naphthol-5- bzw. 6-monosulfosäure konnten analog zu der Vorschrift des oben zitierten Patentes bzw. durch entsprechende Abänderung derselben ebenfalls in Kaliumsalze von Naphtholdisulfosäuren übergeführt werden. Der Zusammenhang dieser Salze mit den — wie bereits in einer früheren Mitteilung [4] bzw.

[3] J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 310, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 786.

[4] J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 203.

im vorhergehenden Abschnitte beschrieben — aus 2-Naphthol-6- bzw. -5-sulfosäure bei energischerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure hergestellten Naphtholdisulfochloriden wurde analog zu dem soeben besprochenen Vorgang ermittelt.

Das bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-4-sulfosäure entstandene, bisher nicht analysenrein erhaltene Chlorierungsprodukt wurde in ein 2-Naphtholdisulfanilid vom F. P. 290° übergeführt. Da Armstrong und Wynne[5] bereits vor längerer Zeit darauf hinwiesen, daß die bei der Sulfurierung von Naphtholen entstandenen Disulfoderivate die zwei Sulfogruppen nicht in Ortho-, Para- oder Peri-Stellung enthalten, dürfte die zweite Sulfogruppe in diesem Falle im Gegensatz zu den Befunden bei den isomeren Säuren sich nicht in Stellung 1 befinden. Die experimentelle Entscheidung bezüglich der Formel des vorliegenden Naphtholdisulfanilides steht noch aus.

Versuchsteil.

Bearbeitet von Alexander Schlesinger und Hans Stehno.

1. Über das 2-Naphtholdisulfochlorid vom F.P. 177°.

Beim allmählichen Eintragen von 10 *g* 2-Naphthol-5-sulfosäure bei Zimmertemperatur in die zehnfache Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure und Ausgießen der hiebei sich verfärbenden Flüssigkeit auf Eis scheidet sich ein festes Sulfochlorid ab. Abgesaugt, auf einen Tontellér abgepreßt und mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, liegt der konstante F. P. desselben bei 177°. Der Mischschmelzpunkt dieses Chlorides mit dem aus β-Naphthol mit Chlorsulfonsäure dargestellten Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177°[6] ergab keine Depression, wies also auf die Identität der beiden Verbindungen hin. Auch das aus dem vorliegenden Disulfochloride auf üblichem Wege bereitete Anilid (F. P. 231°) konnte durch den Mischschmelzpunkt mit dem seinerzeit von β-Naphthol ausgehend erhaltenen Anilide vom gleichen F. P. identifiziert werden. Der Stickstoffwert des aus 2-Naphthol-5-sulfosäure hergestellten 2-Naphtholdisulfanilides stand mit der Formel eines 2-Naphtholdisulfanilides in guter Übereinstimmung.

4·824 *mg* Substanz gaben 0·276 cm^3 N (20°, 734 *mm*).
Ber. für $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$: N 6·17%.
Gef.: N 6·44%.

Das bei der Behandlung von 2-Naphthol-5-sulfosäure in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäureäthylester entstandene Kaliumsalz der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure wurde in die zehnfache Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure eingetragen. Wurde nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes in Wasser ausgegossen, so schied sich ein fast rein weißer, fester Körper ab, der, nach dem Absaugen und Trocknen aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, weiße Kristalle vom F. P. 99° gab. Der Mischschmelzpunkt mit reinem 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid (F. P. 101°, siehe weiter unten) lag bei 100° und wies auf die Identität der beiden Produkte hin. Die Chlorsulfonsäure hatte also

[5] Proc. Chem. Soc. London *133*, 1890 (Ber. D. ch. G. *34*, R. 718).
[6] l. c.

bei kurzer Einwirkung auf das Kaliumsalz der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure ebenso wie Phosphorpentachlorid nur chlorierend gewirkt.

Der Hauptteil des chlorsulfonsauren Reaktionsgemisches schied bereits nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur Kristalle ab, die nach dem Absaugen und Trocknen in das Anilid übergeführt wurden, das, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den F. P. von 225° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt des vorliegenden Anilides mit 2-Naphthol-1,5-disulfanilid (F. P. 231°) lag bei 227°, wies also auf die Identität der beiden hin. Es zeigte sich also, daß Chlorsulfonsäure bei längerer Einwirkung auf das Kaliumsalz der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure nicht bloß chlorierend, sondern auch unter Abspaltung der Carbäthoxygruppe substituierend gewirkt hatte.

Zum Zwecke der Konstitutionsermittlung wurden 1·5 *g* des aus 2-Naphthol-5-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure erhaltenen Naphtholdisulfochlorides vom F. P. 177° (I) anderthalb Stunden lang mit Salzsäure (70 Teile konzentrierte Salzsäure und 30 Teile Wasser) gekocht. Die verseifte klare Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft, stark alkalisch gemacht und mit Chlorkohlensäureäthylester im Überschusse geschüttelt. Das hiebei ausgefallene, abgesaugte, mit Alkohol nachgewaschene und abgepreßte Carbäthoxyderivat gab mit der anderthalbmolaren Menge Phosphorpentachlorid, im Ölbade auf 130—140° erhitzt, auf Eis gegossen, ein Carbäthoxynaphtholsulfochlorid. Dieses zeigte nach dem Trocknen und mehrmaligen Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff den F. P. 101° und konnte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit einem aus 2-Naphthol-5-sulfosäure durch Carbäthoxylieren mit Chlorkohlensäureäthylester und Chlorieren mit Phosphorpentachlorid erhaltenen und aus Schwefelkohlenstoff zur Konstanz umkristallisierten 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid vom F. P. 101° identifiziert werden. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben mit dieser Formel übereinstimmende Werte.

4·669 *mg* Substanz gaben 1·446 *mg* H_2O, 8·438 *mg* CO_2.
0·1074 *g* „ „ 0·0492 *g* AgCl, 0·0816 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5ClS$: C 49·58, H 3·52, Cl 11·27, S 10·19%.
Gef.: C 49·29, H 3·47, Cl 11·33, S 10·43%.

Bei einem mit 3 *g* 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid analog unter Anwendung von Salzsäure durchgeführten Spaltversuche wurde das aus dem wasserlöslichen Reaktionsprodukte nach dem Verdampfen zur Trockne, Alkalischmachen und Schütteln mit Chlorkohlensäureäthylester erhaltene Carbäthoxyderivat, analog wie vorher beschrieben, der Einwirkung von Chlorsulfonsäure in der Kälte durch etwa 20 Stunden unterworfen. Das beim Ausgießen in Wasser erhaltene, durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigte Reaktionsprodukt zeigte den F. P. von 95° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt von 98° mit dem auf normalem Wege hergestellten 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid (F. P. 101°) als identisch. Durch die konzentrierte Salzsäure konnte also diese Sulfogruppe (analog wie vorher durch ein Gemisch aus 70 Teilen Salzsäure und 30 Teilen Wasser) ebenfalls nicht abgespalten werden.

Zur Charakterisierung der 2-Naphthol-5-sulfosäure wurde aus dem aus ihr dargestellten 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid durch Erhitzen in ätherischer Lösung mit Anilin auf üblichem Wege das Anilid bereitet (aus Alkohol umkristallisiert, F. P. 188°). Das hiezu erforderliche Chlorid konnte aus dem 2-carbäthoxynaphthol-5-sulfosauren Kalium statt mit Hilfe von Chlorsulfonsäure auch durch Erhitzen mit der dreifachen Gewichts-

menge Phosphorpentachlorid und Ausgießen auf Eis erhalten werden. Das 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfanilid ergab, mit alkoholischer Lauge verseift, nach dem Verdampfen des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Trocknen des abgeschiedenen Anilides und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol eine konstant bei 186° schmelzende Verbindung, deren Analysenwerte mit den für das 2-Naphthol-5-sulfanilid berechneten übereinstimmten.

4·205 *mg* Substanz gaben 1·598 *mg* H_2O, 9·826 *mg* CO_2.
0·1323 *g* „ „ 0·0507 *g* H_2O, 0·3097 *g* CO_2.
4·842 *mg* „ „ 0·193 cm^3 N (14°, 742 *mm*).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3SN$: C 64·18, H 4·38, N 4·68%.
Gef.: C 63·73, 63·85; H 4·25, 4·29; N 4·63%.

2. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-7-, -6-, -5- bzw. -4-sulfosäure.

Im Verlaufe der zur Aufklärung der Stellung der Substituenten im β-Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177° ausgeführten Versuche wurde auch die 2-Naphthol-7-sulfosäure durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure in ein Disulfochlorid übergeführt, welches, aus Schwefelkohlenstoff wiederholt umkristallisiert, den konstanten F. P. von 169° zeigte und mit dem aus β-Naphthol mit Chlorsulfonsäure dargestellten Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177° eine starke Depression gab. Die Analysenwerte der vakuumkonstanten Verbindung standen mit den für ein 2-Naphtholdisulfochlorid (II) berechneten in guter Übereinstimmung.

4·554 *mg* Substanz gaben 0·780 *mg* H_2O, 5·854 *mg* CO_2.
0·0933 *g* „ „ 0·0778 *g* AgCl, 0·1292 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2$: C 35·18, H 1·77, Cl 20·79, S 18·80%.
Gef.: C 35·06, H 1·92, Cl 20·63, S 19·02%.

Das aus diesem Disulfochloride wie üblich dargestellte Anilid zeigte, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, den konstanten F. P. von 233°. Der Mischschmelzpunkt mit dem 2-Naphthol-1,5-disulfanilid vom F. P. 231° gab eine namhafte Depression. Die vakuumkonstante Verbindung gab mit einem 2-Naphtholdisulfanilid gut übereinstimmende Analysenwerte.

0·1270 *g* Substanz gaben 7·05 cm^3 N (22°, 755 *mm*).
0·0987 *g* „ „ 0·1026 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$: N 6·17, S 14·12%.
Gef.: N 6·38, S 14·28%.

Das vorliegende Anilid kuppelte mit diazotierten Basen nur sehr schwach, so daß es in Übereinstimmung mit den Angaben des D. R. P. Nr. 77.596, welches die Darstellung der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure aus 2-Naphthol-7-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure zum Gegenstand hat, als das entsprechende 2-Naphthol-1,7-disulfanilid angesehen werden kann.

2-Naphthol-7-sulfosäure wurde nach der Vorschrift des D. R. P. 77.596 (Neutralisation des Sulfurierungsgemisches mit Kalkmilch und nachheriges Umsetzen mit Kaliumkarbonat) in das Kaliumsalz der Naphtholdisulfosäure und dieses behufs Reinigung in das Bariumsalz übergeführt. Die Analysen des letzteren wiesen auf das Vorliegen eines Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure (*a*) hin.

Die analoge Behandlung der 2-Naphthol-6-sulfosäure bzw. die Einwirkung der fünffachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-5-sulfosäure ergaben ebenfalls die entsprechenden Naphtholdisulfosäuren, deren Bariumsalze (*b* bzw. *c*) auch auf das Vorliegen von Trisalzen hinwiesen.

Analyse des Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure (*a*):

4·900 *mg* Substanz gaben 3·416 *mg* $BaSO_4$ (Ba).
6·074 *mg* „ „ 5·342 *mg* $BaSO_4$ (S).

Analyse des Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,6-disulfosäure (*b*):

4·690 *mg* Substanz gaben 3·197 *mg* $BaSO_4$ (Ba).
5·956 *mg* „ „ 5·329 *mg* $BaSO_4$ (S).

Analyse des Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,5-disulfosäure (*c*):

4·708 *mg* Substanz gaben 3·237 *mg* $BaSO_4$ (Ba).
6·418 *mg* „ „ 6·065 *mg* $BaSO_4$ (S).

Ber. für $C_{20}H_{10}S_4O_{14}Ba_3$ (*a*, *b*, *c*): S 12·64, Ba 40·63%.
Gef. bei *a*: S 12·08, Ba 41·02%; bei *b*: S 12·29, Ba 40·11%; bei *c*: S 12·98, Ba 40·46%.

Aus 2-Naphthol-1,7-disulfochlorid (siehe oben) bzw. aus 2-Naphthol-1,6-[7] und 1,5-disulfochlorid (siehe oben) schieden sich beim zweistündigen Kochen von je 3 *g* mit der Lösung der berechneten Menge Kalilauge in 80 cm^3 Alkohol und nachherigem Erkalten die in Alkohol schwer löslichen Kaliumsalze der entsprechenden Naphtholdisulfosäure (*d*, *e*, *f*) in Form schöner Kristalle ab. Nach dem Nachwaschen mit Alkohol wurden die Salze aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; ihre Analysenwerte wiesen dann ebenfalls auf das Vorliegen von Trisalzen hin.

Analyse des Trikaliumsalzes der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure (*d*):

4·730 *mg* Substanz gaben 2·996 *mg* K_2SO_4.
6·840 *mg* „ „ 7·913 *mg* $BaSO_4$.

Analyse des Trikaliumsalzes der 2-Naphthol-1,6-disulfosäure (*e*):

4·606 *mg* Substanz gaben 2·848 *mg* K_2SO_4.
6·400 *mg* „ „ 6·934 *mg* $BaSO_4$.

Analyse des Trikaliumsalzes der 2-Naphthol-1,5-disulfosäure (*f*):

4·688 *mg* Substanz gaben 2·880 *mg* K_2SO_4.
6·670 *mg* „ „ 7·660 *mg* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{10}H_5S_2O_7K_3$ (*d*, *e*, *f*): S 15·33, K 28·03%.
Gef. bei *d*: S 15·89, K 28·42%; bei *e*: S 14·88, K 27·75%; bei *f*: S 15·77, K 27·57%.

Der Zusammenhang der Salze der oben besprochenen Naphtholdisulfosäuren mit den bei intensiverer Einwirkung von Chlorsulfonsäure

[7] J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 203.

erhaltenen Naphtholdisulfochloriden konnte einwandfrei festgestellt werden, indem die rohen Kaliumsalze der Naphtholdisulfosäuren bei der Chlorierung mit Chlorsulfonsäure jeweils die erwarteten Naphtholdisulfochloride ergaben.

In Übereinstimmung mit den Angaben des D. R. P. 77.596 und den früher angeführten Beobachtungen beim 2-Naphthol-1, 7-disulfanilid kuppeln auch die durch alkalische Verseifung der 2-Naphthol-1, 5- bzw. -1, 6-disulfochloride erhaltenen Alkalisalze der 2-Naphtholdisulfosäuren, nach dem Überführen des überschüssigen Ätzkalis in Karbonat, mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung nicht. Wurden jedoch die erwähnten Salze 2 Minuten lang mit verdünnter Salzsäure gekocht und erst dann mit Soda übersättigt und der Kuppelungsreaktion unterworfen, so trat im Falle der 2-Naphthol-1, 7- bzw. -1, 5-disulfosäure Farbstoffbildung unter Entstehung von orangeroten Farbstoffen ein, während die 2-Naphthol-1, 6-disulfosäure unter diesen Bedingungen noch immer nicht kuppelte. Diese letztgenannte Säure mußte erst mit konzentrierter Salzsäure 2 Minuten gekocht werden, worauf dann nach dem Übersättigen mit Soda eine Farbstoffbildung erzielt werden konnte.

Die 2-Naphthol-4-sulfosäure lag lediglich in Form einer Lösung vor. Der aus 100 *g* der Lösung beim Abdampfen verbleibende Rückstand wurde, analog wie vorher besprochen, mit Chlorsulfonsäure behandelt. Nach ungefähr achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur mit der zehnfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure wurde in konzentrierte Salzsäure ausgegossen, der Rückstand getrocknet, dann mit Benzol extrahiert, wobei jedoch kein kristallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Der verbleibende amorphe Rückstand wurde auf dem üblichen Wege in das Anilid übergeführt. Nach dem Abdampfen des Äthers und Lösen des Rückstandes in Kalilauge wurde mit verdünnter Salzsäure das Anilid wieder ausgefällt, das nach dem wiederholten Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einen konstanten F. P. von 290° zeigte und bei der Analyse Werte gab, welche mit den für ein 2-Naphtholdisulfanilid berechneten in Übereinstimmung standen. Die Stellung des zweiten Sulforestes in dem mit Diazokomponenten kuppelnden Produkte konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

4·773 *mg* Substanz gaben 1·895 *mg* H_2O, 10·274 *mg* CO_2.
5·598 *mg* „ „ 0·336 *cm*³ N (18°, 744 *mm*).

Ber. für $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$: C 58·12, H 4·00, N 6·16%.
Gef.: C 58·70, H 4·44, N 6·89%.

Für die Überlassung der für die besprochenen Versuche erforderlichen Naphtholsulfosäuren sind wir der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft zu großem Dank verpflichtet.

Über Oxythiophenole II.

(Dritte Mitteilung zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe)[1]

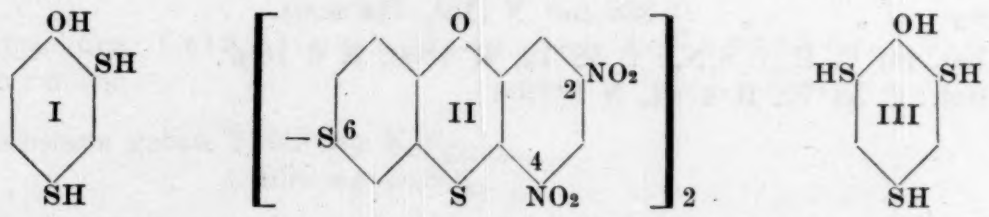
Von

Jakob Pollak und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Im Anschluß an die in der letzten Mitteilung[2] beschriebene Darstellung der Mercaptokresole und des Di- und Trimercaptoresorcins wurden auch Phenoldi- und trisulfochlorid in die entsprechenden Mercaptane übergeführt. Das hiebei nicht rein dargestellte Dimercaptophenol (I) konnte durch sein Bleisalz, Tribenzoyl- und Dipikrylderivat charakterisiert werden. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Dimercaptophenol wurde neben dem Hydroxylreste nur eine Mercaptogruppe substituiert, während die zweite eine Disulfidbindung gab. Das Dimethylmercaptoanisol selbst konnte auf anderem Weg hergestellt werden. Das Diprikylderivat wurde analog zu dem entsprechenden Derivat des *m*-Kresols[2] mittels alkoholischer Lauge in ein alkaliunlösliches Dinitrophenoxthindisulfid (II.) übergeführt, welches aus Schwefelnatriumlösung Baumwolle schwach anfärbte. Auch das bei der Reduktion des Phenoltrisulfochlorids entstehende, bisher nicht rein dargestellte Trimercaptophenol (III.) wurde durch sein Tetrabenzoyl- und Tripikrylderivat charakterisiert.



Im allgemeinen erwies sich das Trimercaptophenol noch viel oxydabler und zersetzlicher als das Dimercaptophenol, das seinerseits den Mercaptokresolen gegenüber eine größere Labilität aufwies.

Es wurden ferner die in vorliegender Arbeit dargestellten Mercaptophenole sowie die bereits früher erhaltenen Mercapto-

---

[1] Frühere Arbeiten siehe Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 213 und *50*, 1928, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 213 und *137*, 1928, S. 727.

[2] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 727.

kresole auf ihre Brauchbarkeit als Beizmittel für Baumwolle (Ersatz des Katanols) beim Färben mit basischen Farbstoffen geprüft. Die Katanole entstehen durch Schwefelung von Phenolen [3] und die wahrscheinlich vorhandenen Zusammenhänge zwischen geschwefelten Phenolen und Mercaptophenolen ließen die Anwendbarkeit der letzteren als Beizmittel möglich erscheinen. Die Versuche zeigten auch, daß die unter Anwendung von Katanolen bzw. Mercaptophenolen vorgenommenen Ausfärbungen betreffs Nuance und Echtheit eine ziemlich weitgehende Analogie aufwiesen.

Es wurde ferner versucht, in Anlehnung an die Methode von Th. Zincke [4], welcher durch Chlorierung von 2,2′-Dinitrodiphenyldisulfid in Eisessiglösung *o*-Nitrobenzolsulfochlorid bereitet hatte — 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid konnte einer von uns bereits nach dieser Methode herstellen [5] —, ganz allgemein Thiophenole, Disulfide und insbesondere Oxythiophenole durch Einwirkung von gasförmigem Chlor in Sulfochloride überzuführen. Hiebei erwies sich die Anwendung von konz. Salzsäure an Stelle von Eisessig vorteilhaft, u. zw. insbesondere bei der Herstellung von Oxybenzolsulfochloriden [6] aus Oxythiophenolen. Nach dieser Methode wurde aus *p*-Mercaptotoluol *p*-Toluolsulfochlorid und ferner aus *o*- und *m*-Dimercaptokresol *o*- und *m*-Kresoldisulfochlorid erhalten.

Diese Methode der Sulfochloridherstellung aus Disulfiden bzw. Mercaptanen bietet nun möglicherweise einen Weg, der Konstitutionsaufklärung der Schwefelfarbstoffe näherzukommen. Letztere werden ja vielfach als Di- bzw. Polysulfide hochmolekularer schwefelhältiger Ringsysteme aufgefaßt, die nicht in kristallisiertem Zustand vorliegen. Von kristallisierten Schwefelfarbstoffabkömmlingen sind bisher bloß die Bisulfitverbindung des Immedialreinblaus [7], das von R. Gnehm und F. Kaufler [8] aus letzterem Farbstoff durch Oxydation und Bromierung erhaltene Tetrabrommethylenviolett und schließlich ein von A. Binz und C. Räth [9] durch Methylieren von reduziertem technischem Schwefelblau [10] mit Diazomethan erhaltenes einheitliches Schwefelfarben-Leukoprodukt bekannt geworden.

Es war nun geplant, in den Schwefelfarbstoffen die Disulfidgruppen nach der früher erwähnten Methode in Sulfochlorid-

---

[3] Holl. P. 7538, C. 1923, II. 337; D. R. P. 400.242, C, 1925, I. 1261; E. P. 215.012; F. P. 577.653, C. 1925, II. 771; Schw. P. 113.152, C. 1928, I. 119; Am. P. 1,690-640/1, 1928.

[4] Ann. *391*, 1912, S. 65.

[5] E. Riesz, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 742.

[6] Vgl. Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1928, 385.

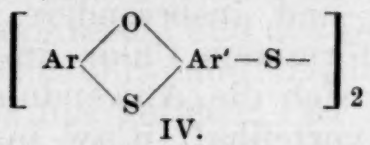
[7] D. R. P. 135.952, 1901; Friedländer VI. 639; R. Gnehm, J. prakt. Chem. *69*, 1904, S. 169.

[8] Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 2617 u. 3032.

[9] Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 309.

[10] B. A. S. F.: D. R. P. 167012, 1905; Friedländer VIII. 752.

gruppen überzuführen, um dann aus den voraussichtlich entstehenden kristallisierten, wohldefinierten Sulfochloriden eventuell einen Schluß auf die Konstitution der ihnen zugrunde liegenden Schwefelfarbstoffe zu ziehen. Parallel mit diesen Versuchen sollte aber diese Methode auch auf chemisch wohldefinierte, den Schwefelfarbstoffen in ihrem Verhalten nahestehende Verbindungen angewendet werden. Bei einem ähnlichen Reaktionsverlauf könnten dann diese Verbindungen vielleicht als Schwefelfarbstoffmodelle angesprochen werden. Als den Schwefelfarbstoffen (allerdings den stickstoff-freien) nahestehend, können nun die in dieser und in der letzten Mitteilung[11] beschriebenen Phenoxthindisulfide (IV.) aufgefaßt werden, die auch in tinktorieller Beziehung einige Analogie mit den wirklichen Schwefelfarbstoffen aufweisen. Bei der Einwirkung von Chlor auf diese Phenoxthindisulfide wurde



IV.

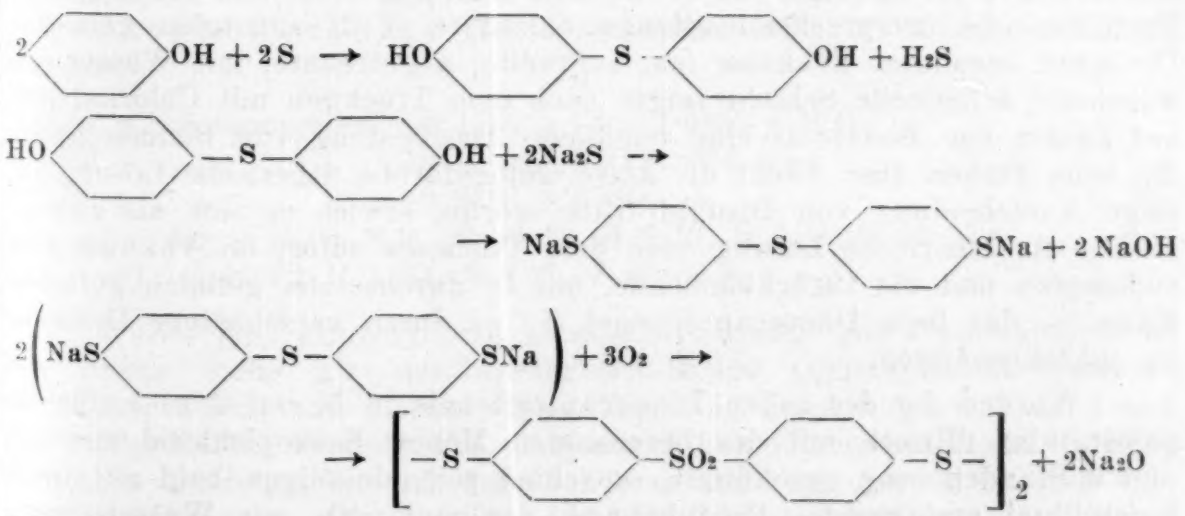
einerseits die Disulfidgruppe in die Sulfochloridgruppe umgewandelt, anderseits erfolgte oxydative Aufspaltung des Phenoxthinringes unter Chloraufnahme und es wurde Phenol- bzw. *m*-Kresoldisulfochlorid erhalten. Gleichzeitig analog durchgeführte Chlorierungsversuche mit den nach dem D. R. P. 102.897 (Zusatzpatent zu D. R. P. 101.541)[12] aus *o*- bzw. *m*-Kresol durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze erhaltenen schwarzbraunen, wirklichen Schwefelfarbstoffen ergaben gleichfalls Disulfochloride, die sich mit den aus *o*- bzw. *m*-Kresol dargestellten als identisch erwiesen. Dieser Befund spricht dafür, daß tatsächlich Phenoxthindisulfide als Modelle von stickstoff-freien Schwefelfarbstoffen aufgefaßt werden können. Bei der Schwefelung der Kresole scheinen sich demnach zunächst je zwei Kerne unter Aufnahme von Schwefel zu Phenoxthinringen zu kondensieren. Weitere noch aufgenommene Atome Schwefel führen dann zur Bildung von Disulfidbrücken. Aus diesen an der S-S-Verknüpfung beteiligten Ringen dürften bei der chlorierenden Spaltung die Disulfochloride entstanden sein. Der hiebei vor sich gehende Reaktionsverlauf soll noch quantitativ verfolgt werden.

Merkwürdigerweise entsteht nun nach den Angaben des D. R. P. 102.897 aus Phenol bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze kein Schwefelfarbstoff, sondern eine Verbindung, die sich von der mit ihr behandelten Baumwollfaser gänzlich wegwaschen läßt. Dieses so stark abweichende chemische Verhalten des Phenolschwefelungsproduktes von den entsprechenden Kresolschwefelungsprodukten läßt nun auch auf eine von diesen verschiedene chemische Konstitution schließen. Es wäre zunächst naheliegend, anzunehmen, daß die Methylgruppe in den Kresolen

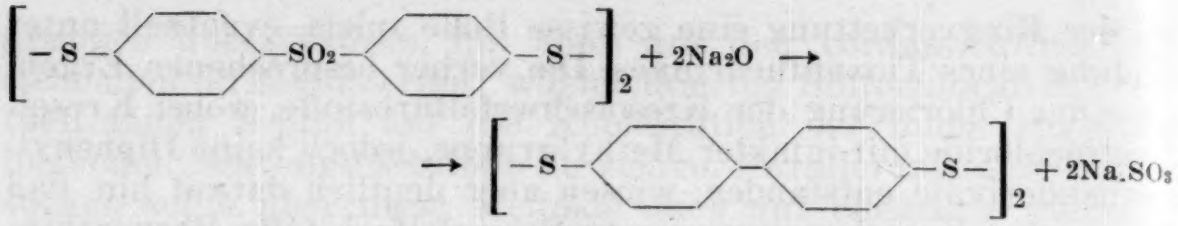
[11] l. c.

[12] Friedländer V, 464, 449.

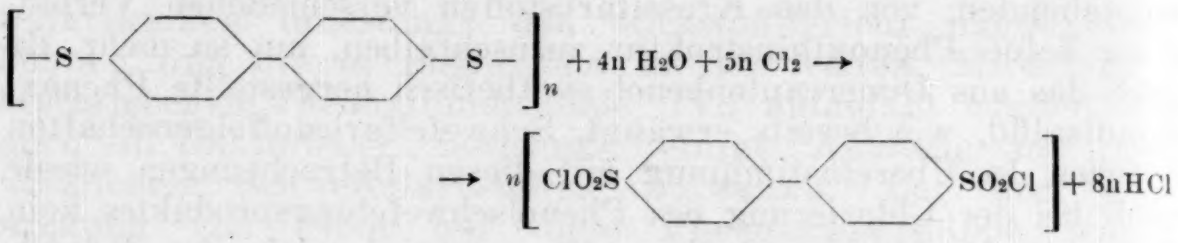
bei der Ringverkettung eine gewisse Rolle spiele, eventuell unter Bildung eines Tioxanthenringes. Die vorher besprochenen Ergebnisse der Chlorierung der Kresolschwefelfarbstoffe, wobei Kresoldisulfochloride mit intakter Methylgruppe, jedoch keine Diphenylmethanderivate entstanden, wiesen aber deutlich darauf hin, daß die aus den Kresolen gewonnenen Schwefelfarbstoffe Phenoxthinringe und keine das Kohlenstoffatom der Methylgruppe als Glied enthaltenden Ringe als Bausteine enthalten. Es ist daher naheliegend, der aus Phenol durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze entstehenden, von den Kresolfarbstoffen verschiedenen Verbindung keine Phenoxthinstruktur zuzuschreiben, um so mehr, da auch das aus Dimercaptophenol synthetisch hergestellte Phenoxthindisulfid, wie bereits erwähnt, Schwefelfarbstoffeigenschaften aufwies. In Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen wurde auch bei der Chlorierung des Phenolschwefelungsproduktes kein Phenoldisulfochlorid erhalten. Es entstand vielmehr 4,4′-Diphenyldisulfochlorid, welches mit der aus Diphenyl mittels Chlorsulfonsäure erhaltenen Verbindung identifiziert werden konnte. Die Bildung eines Diphenylderivates aus Phenol bei der Schwefelung ist nicht so auffällig, wenn man berücksichtigt, daß L. Barth[13] bzw. L. Barth und J. Schreder[14] bereits vor langer Zeit bei der Einwirkung von schmelzenden Alkali auf Phenol neben anderen Verbindungen auch Abkömmlinge des Diphenyls erhielten. Ähnlich könnte also möglicherweise auch bei der Schmelze mit Schwefelalkali aus Phenol unter bestimmten Bedingungen ein Diphenylderivat entstehen. Aber auch falls bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze des Phenols zunächst nur eine Schwefelung erfolgt, könnte die Bildung eines geschwefelten Diphenylderivates vielleicht auf Grund des weiter unten angeführten Schemas erklärt werden, wobei auf die Versuche von R. Otto[15], der bei der Einwirkung von schmelzenden Alkali auf Diphenylsulfon Diphenyl und schwefligsaures Kali fassen konnte, hingewiesen werden soll:



[13] Ann. *156*, 1875, S. 95.
[14] Ber. D. ch. G. *11*, 1878, S. 1332.
[15] Ber. D. ch. G. *19*, 1885, S. 2426.



Die Chlorierung der letzteren, vermutlich bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze erhaltenen Verbindung würde dann folgendermaßen verlaufen:



Der Reaktionsverlauf bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze scheint also aus bisher unbekannten Gründen bei den Kresolen zu Phenoxthinbildung, beim Phenol zu Diphenylbildung zu führen.

Es sind einerseits weitere Versuche in der Reihe der stickstoff-freien Schwefelfarbstoffe geplant, anderseits soll die angeführte Chlorierungsmethode auch auf die stickstoffhaltigen Schwefelfarbstoffe, deren Bausteine wohl Thiazin- und Phenazinringe sein dürften, angewendet werden.

Versuchsteil.

I. Di- und Trimercaptophenol und Derivate.

Bearbeitet von Alexander Nadel, zum Teil auch von Robert Braun und Paul Pollak.

Zu einer Lösung von 10 *g* Phenoldisulfochlorid (F. P. 89°) in 100 cm^3 Äther wurde ein 20%iger Überschuß an Zink zugesetzt und unter gutem Umrühren die entsprechende Menge Salzsäure (1 : 1) zutropfen gelassen. Die nach beendeter Reaktion (ca. 1 Stunde) abgetrennte, mit Wasser gewaschene, ätherische Schicht zeigte nach dem Trocknen mit Chlorkalzium auf Zusatz von Bleiazetat eine reichliche Abscheidung von Bleimercaptid. Da beim Stehen über Nacht die klare, gelbgefärbte, ätherische Lösung infolge Ausscheidung von Disulfid trübe wurde, erwies es sich als zweckmäßig, die ätherische Lösung nach dem Trocknen sofort im Vakuum einzudampfen und die zurückbleibende, mit Öl durchsetzte, gelblich gefärbte Masse — das freie Dimercaptophenol (I) — durch verschiedene Derivate zu charakterisieren.

Wurden 2 *g* des rohen Dimercaptophenols in 50 cm^3 2 n. Kalilauge gelöst, klar filtriert, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und 6 Stunden lang geschüttelt, so schied sich ein öliges, bald zu einem Kristallbrei erstarrendes Produkt aus, das mehrmals mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Die in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme lösliche Substanz zeigte, aus Benzin umkristallisiert, den konstanten F. P. von 96°. Die Analysen der über

Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein Tribenzoyl-dimercaptophenol von der Formel $C_{27}H_{18}O_4S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1351 *g* Substanz gaben: 0·3421 *g* CO_2, 0·0499 *g* H_2O
0·1403 *g* „ „ 0·3520 *g* CO_2, 0·0475 *g* H_2O
0·1271 *g* „ „ 0·1275 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{27}H_{18}O_4S_2$: C 68·90, H 3·86, S 13·64 %.
Gef.: C 69·06, 68·42; H 4·13, 3·79; S 13·78 %.

Wurde die Lösung von 2 *g* des rohen Dimercaptophenols in 40 cm^3 Alkohol mit einer Lösung von 3·6 *g* Pikrylchlorid in Alkohol vereinigt und 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, so fielen nach dem Erkalten orangefärbige Nadeln aus, die in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren und, aus Eisessig umkristallisiert, den konstanten F. P. von 155° zeigten. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für ein Di-(pikryl-mercapto)-phenol von der Formel $C_{18}H_8O_{13}N_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1079 *g* Substanz gaben: 0·1462 *g* CO_2, 0·0149 *g* H_2O
0·1365 *g* „ „ 0·1843 *g* CO_2, 0·0170 *g* H_2O
0·1163 *g* „ „ 0·0952 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_8O_{13}N_6S_2$: C 37·23, H 1·39, S 11·06 %.
Gef.: C 36·95, 36·82; H 1·55, 1·39; S 11·24 %.

Wurde die Lösung von 2 *g* des Pikrylderivates in 80 cm^3 Alkohol mit einer alkoholischen Lösung der doppeltmolaren Menge Ätzkali versetzt und hierauf mehrere Stunden lang erwärmt, so schied sich aus der dunkelrot gewordenen Lösung allmählich ein roter Niederschlag ab. Der nach dem Erkalten abfiltrierte, in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Niederschlag ergab nach dem Umkristallisieren aus viel Eisessig feine Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzten. Die Substanz gab — was auf das Vorhandensein einer Disulfidgruppe schließen ließ — beim Versetzen mit Schwefelnatrium eine Lösung, welche Baumwollgarn in schwach braunroten Tönen echt anzufärben vermochte. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{10}O_{10}N_4S_4$ eines Disulfids des 6-Mercapto-2,4-dinitrodibenzophenoxthins (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1061 *g* Substanz gaben: 0·1736 *g* CO_2, 0·0155 *g* H_2O
0·1409 *g* „ „ 10·10 cm^3 N (14°, 754 *mm*)
0·1502 *g* „ „ 0·2189 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_{10}O_{10}N_4S_4$: C 44·83, H 1·57, N 8·72, S 19·97 %.
Gef.: C 44·62, H 1·64, N 8·46, S 20·02 %.

Wurde eine konzentrierte alkalische Lösung von Dimercaptophenol mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt, schwach erwärmt und hierauf einige Zeit lang geschüttelt, so schied sich ein weißgefärbtes Produkt aus, das, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen darstellte, die sich bei 77—90° veränderten und bei ca. 200° vollständig schmolzen. Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $(C_8H_9OS_2)_2$ eines Di-(methoxy-methylmercapto)-phenyldisulfids berechneten in Übereinstimmung standen.

4·980 *mg* Substanz gaben: 9·513 *mg* CO_2, 2·035 *mg* H_2O
4·874 *mg* „ „ 9·357 *mg* CO_2, 2·169 *mg* H_2O.
Ber. für $(C_8H_9OS_2)_2$: C 51·83, H 4·90%.
Gef.: C 52·10, 52·36; H 4·57, 4·98%.

Ein Di-(methylmercapto)-anisol war also bei der Methylierung des Dimercaptophenols nicht gefaßt worden. Diese Verbindung war bereits vor längerer Zeit (1920) im hiesigen Laboratorium aus dem durch Reduktion des Anisoldisulfochlorids erhaltenen Dimercaptoanisol[16] durch Alkylieren mit Dimethylsulfat bereitet worden. (F. P. 38—39°, aus Alkohol, leicht löslich in Äther und Essigäther.)

0·1805 *g* Substanz gaben: 0·3574 *g* CO_2, 0·1021 *g* H_2O
0·1832 *g* „ „ 0·3602 *g* CO_2, 0·0939 *g* H_2O.
Ber. für $C_6H_3OCH_3(SCH_3)_2$: C 53·93, H 6·04%.
Gef.: C 54·00, 53·62; H 6·33, 5·74%.

Das Dimercaptoanisol wurde bereits seinerzeit durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert:

Di-(acetylmercapto)-anisol (F. P. 62°, aus Alkohol):

0·1823 *g* Substanz gaben: 0·3450 *g* CO_2, 0·0822 *g* H_2O
0·1950 *g* „ „ 0·3692 *g* CO_2, 0·0818 *g* H_2O.
Ber. für $C_6H_3OCH_3(SCOCH_3)_2$: C 51·51, H 4·72%.
Gef.: C 51·61, 51·64; H 5·05, 4·69%.

Di-(carbäthoxymercapto)-anisol (F. P. 30—32°, aus Benzol):

0·1958 *g* Substanz gaben: 0·3514 *g* CO_2, 0·0820 *g* H_2O.
Ber. für $C_6H_3OCH_3(SCOOC_2H_5)_2$: C 49·32, H 5·10%.
Gef.: C 48·95, H 4·69%.

Di-(carboxymethylmercapto)-anisol (F. P. 142—144°, aus Wasser, leicht löslich in Essigäther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig):

0·1822 *g* Substanz gaben: 0·2954 *g* $BaSO_4$.
Ber. für $C_6H_3OCH_3(SCH_2COOH)_2$: S 22·15%.
Gef.: S 22·27%.

Di-(pikrylmercapto)-anisol (F. P. 190—194°, aus Benzol):

0·1919 *g* Substanz gaben: 0·2716 *g* CO_2, 0·0338 *g* H_2O
0·1790 *g* „ „ 21·75 cm^3 N_2 (19°, 751 *mm*).
Ber. für $C_6H_3OCH_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$: C 38·37, H 1·70, N 14·14%.
Gef.: C 38·60, H 1·97, N 14·04%.

10 *g* Phenoltrisulfochlorid (F. P. 193°) wurden in ca. 100 cm^3 Äther gelöst und analog wie das Phenoldisulfochlorid mit Zink und Salzsäure reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Schichte abgetrennt, von Ungelöstem filtriert, mit Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und sofort im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bildete ein gelbbraunes, halbflüssiges Produkt — das Trimercaptophenol (III) —, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Ana-

[16] Vgl. E. Gebauer-Fülnegg und F. Meißner, Monatsh. Chem. 50 1928, S. 57, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 533.

log wie das Dimercaptophenol benzoyliert, lieferte es zunächst ein halbfestes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten F. P. von 132° aufwies. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, welche mit den für die Formel $C_{34}H_{22}O_5S_3$ eines Tetrabenzoyltrimercaptophenols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1211 *g* Substanz gaben: 0·2981 *g* CO_2, 0·0423 *g* H_2O
0·0969 *g* „ „ 0·2379 *g* CO_2, 0·0304 *g* H_2O
0·1321 *g* „ „ 0·1542 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{34}H_{22}O_5S_3$: C 67·28, H 3·66, S 15·87 %.
Gef.: C 67·14, 66·96; H 3·91, 3·51; S 16·03 %.

Die von vorhandenen Oxydationsprodukten und Verunreinigungen abfiltrierte Lösung von 2 *g* rohem Trimercaptophenol in 50 cm^3 Alkohol gab, mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrylchlorid erhitzt, beim nachherigen Erkalten rötliche Kristalle, die, aus Eisessig umkristallisiert, beim Erhitzen zwischen 150° und 160° ohne zu schmelzen verpufften. Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{24}H_9O_{19}N_9S_3$ eines Tri-(pikrylmercapto)-phenols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1104 *g* Substanz gaben: 0·1404 *g* CO_2, 0·0133 *g* H_2O
0·1207 *g* „ „ 0·1537 *g* CO_2, 0·0137 *g* H_2O
4·801 *mg* „ „ 0·627 cm^3 N (20°, 750 *mm*)
0·0910 *g* „ „ 0·0799 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_9O_{19}N_9S_3$: C 34·98, H 1·10, N 15·31, S 11·69 %.
Gef.: C 34·68, 34·73; H 1·35, 1·27; N 15·02; S 12·06 %.

Behufs Durchführung eines Beizversuches wurden 0·3 *g* des rohen Dimercaptophenols in der berechneten Menge Alkali gelöst (in Alkalikarbonat löste sich die Substanz in Gegensatz zum Katanol schlecht), filtriert und mit Wasser auf 200 cm^3 verdünnt. Mit dieser Lösung wurden 5 *g* Baumwollgarn 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Spülen wurde mit 3% „Brillantgrün, krist." in kurzer Flotte bei 60—70° eine Stunde lang gefärbt, wobei eine schöne grüne Färbung auftrat, die nach dem Spülen und Trocknen durch 2 Minuten langes Kochen mit 1% iger Kaliseifenlösung weder in der Intensität noch in der Nuance eine wesentliche Änderung erfuhr. Der erzielte Farbton war dem unter Anwendung von Katanol *W* bei einem Vergleichsversuche erhaltenen analog. Versuche mit Trimercaptophenol, Dimercapto-*o*-kresol ergaben ähnliche Resultate. Dimercapto-*m*-kresol erwies sich als weniger geeignet. Versuche mit normalen mehrwertigen Phenolen sowie Thiophenolen verliefen negativ.

II. Chlorierung von aromatischen Mercaptoverbindungen, Phenoxthindisulfiden und Schwefelfarbstoffen.

Bearbeitet von Alexander Nadel.

In eine beim Versetzen einer filtrierten alkalischen Lösung von 3 *g* *p*-Mercaptotoluol (F. P. 43°) mit ca. 80 cm^3

konz. Salzsäure erhaltene Suspension des Mercaptans wurde Chlorgas eingeleitet. Es bildeten sich unmittelbar nach Beginn des Einleitens an der Oberfläche der Flüssigkeit rote Öltröpfchen, die allmählich zu Boden gingen und erstarrten, wobei ihre Farbe in reinstes Weiß überging. Der kristallinische Niederschlag wurde von der klar gewordenen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser nachgewaschen. Er zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den konstanten F. P. von 69° und konnte durch F. P. sowie durch Mischschmelzpunkt mit *p*-Toluolsulfochlorid identifiziert werden.

2 *g* *o*- bzw. *m*-Dimercaptokresol (F. P. 51° bzw. 69°) [17] wurden in analoger Weise mit Chlorgas behandelt, wobei *o*- bzw. *m*-Kresoldisulfochlorid (F. P. 85—86° bzw. 84—89°) gefaßt werden konnten, die auch durch F. P. und Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Je 2 *g* des Disulfids des 2, 4-Dinitro-dibenzophenoxthin-6-mercaptans bzw. des 2, 4-Dinitro-7-methyl-dibenzophenoxthin-6-mercaptans [18] wurden in analoger Weise chloriert und hiebei Phenoldisulfochlorid bzw. *m*-Kresoldisulfochlorid erhalten (F. P. und Mischschmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Benzin 89° bzw. 84—89°).

Ein dem im D. R. P. 102.897 beschriebenen schwarzen Schwefelfarbstoffe analoges Produkt wurde nach der Vorschrift des Patentes durch Schmelzen von 200 *g* Schwefelnatrium, 50 *g* Schwefel und 50 *g* *o*-Kresol (statt des im angeführten Patente angegebenen Rohkresols) dargestellt und durch wiederholtes Auflösen in Schwefelnatrium und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Auf Baumwollgarn konnte damit eine echte, den Angaben des Patentes im wesentlichen entsprechende Ausfärbung erhalten werden.

2 *g* dieses Farbstoffes wurden, in möglichst wenig Schwefelalkali gelöst, mit 80 cm^3 Salzsäure versetzt und die auf diese Weise erhaltene feine Suspension einige Stunden lang der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, wobei die Flüssigkeit eine immer lichtere Farbe annahm und sich ein bräunlicher Niederschlag absetzte, der keine Schwefelfarbstoffeigenschaften mehr besaß. Derselbe wurde nach dem Trocknen zunächst aus Benzol, dann aus Benzin umkristallisiert, wobei *o*-Kresoldisulfochlorid (F. P. und Mischschmelzpunkt 85—86°) erhalten wurde.

Auf analoge Weise wurde auch der durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze aus *m*-Kresol bereitete Farbstoff in salzsaurer Suspension chloriert, wobei *m*-Kresoldisulfochlorid (F. P. und Mischschmelzpunkt 84—89°) gefaßt werden konnte.

2 *g* des nach dem D. R. P. 102.897 aus Phenol mittels Schwefel-Schwefelalkali hergestellten Produktes, das sich von der mit ihm behandelten Faser wegwaschen ließ, wurden genau so wie in den vorangehenden Versuchen in salzsaurer Suspension einige Stun-

---

[17] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 253, 255, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 729, 731.

[18] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 732.

den lang chloriert. Nach Beendigung des Chloreinleitens wurde eine grauweißliche Substanz als Bodensatz erhalten, die, zunächst aus Benzol, dann aus Eisessig umkristallisiert, den konstanten F. P. 203° aufwies[19]. Die Analysenwerte der über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz standen mit den für ein Diphenyldisulfochlorid berechneten in Übereinstimmung.

4·729 *mg* Substanz gaben: 7·132 *mg* CO_2, 1·066 *mg* H_2O
0·0945 *g* „ „ 0·1272 *g* $BaSO_4$
6·096 *mg* „ „ 4·880 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{12}H_8O_4S_2Cl_2$: C 41·01, H 2·30, S 18·27, Cl 20·20 %.
Gef. C 41·13, H 2·52, S 18·49, Cl 19·80 %.

Der Mischschmelzpunkt mit einem im hiesigen Institute[20] hergestellten 4, 4′-Diphenyldisulfochlorid ergab keine Depression. Auch das in üblicher Weise hergestellte Anilid konnte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem im hiesigen Laboratorium bereits früher dargestellten 4, 4′-Diphenyldisulfanilid (F. P. 234°) identifiziert werden.

Diese Arbeit gehört zu Untersuchungen, die mit Hilfe einer aus der Van-'t-Hoff-Stiftung erhaltenen Zuweisung ausgeführt wurden, und es sei gestattet, für die Bewilligung derselben auch an dieser Stelle bestens zu danken.

[19] Gabriel und Deutsch, Ber. D. ch. G. *13*, 1880, S. 390.
[20] Diss. Ilse 1927.

Zur Kenntnis der ∝-Naphtholsulfosäuren

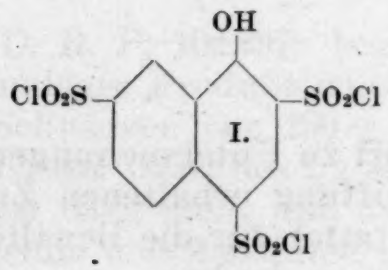
Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Andreas Glückmann

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 1-Naphthol war unter anderem ein 1-Naphtholdisulfochlorid und ein 1-Naphtholtrisulfochlorid erhalten worden[1]. Für die Sulforeste des 1-Naphtholdisulfochlorids konnte die Stellung -2- und -4- äußerst wahrscheinlich gemacht werden, da das entsprechende Anilid mit diazotierten Basen nicht kuppelte. Das seinerzeit erhaltene 1-Naphtholtrisulfochlorid wurde als 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorid (I) aufgefaßt.



Die Derivate desselben kuppelten nämlich beim vorsichtigen Versetzen mit diazotierten Basen ebenfalls nicht. (Hinweis, daß die beiden kupplungsfähigen Stellen -2- und -4- des 1-Naphthols besetzt waren.) Daß sich der dritte Sulforest in Stellung -7- befindet, wurde aus der Tatsache geschlossen, daß nach intensiver alkalischer bzw. saurer Verseifung infolge Abspaltung zweier Sulforeste eine 1-Naphtholmonosulfosäure hinterblieb, die auf Grund der Eigenschaften ihrer Salze als 1-Naphthol-7-sulfosäure aufgefaßt wurde.

Im vorliegenden sollte vor allem die Stellung des vorerwähnten 1-Naphtholdi- und -trisulfochlorids auf anderem Wege einwandfrei erwiesen werden. Zum Nachweis, daß es sich tatsächlich um ein 1-Naphthol-2, 4-disulfochlorid handle, wurde sowohl 1-Naphthol-2-sulfosäure als auch 1-Naphthol-4-sulfosäure der gemäßigten Einwirkung von Chlorsulfonsäure ausgesetzt. In beiden Fällen wurde ein und dasselbe Produkt erhalten, das sich auf Grund seines chemischen und physikalischen Verhaltens als identisch mit dem aus Chlorsulfonsäure und freiem 1-Naphthol direkt entstandenen Disulfochlorid erwies. Für dieses sowie für das aus 1-Naphthol-2- bzw. auch aus 1-Naphthol-4-monosulfo-

[1] J. Pollak, E. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 191, bzw Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *137*, 1928, S. 191.

säure entstandene Disulfochlorid erscheint daher die Stellung eines 1-Naphthol-2, 4-disulfochlorides einwandfrei festgestellt.

Zum Nachweis, daß das mittels Chlorsulfonsäure aus 1-Naphthol erhaltene Trisulfochlorid tatsächlich ein 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfoderivat sei, wurde in Fortführung des beim 1-Naphthol-2, 4-disulfochloride zur endgültigen Aufklärung führenden Gedankenganges durch lang andauernde Einwirkung von Chlorsulfonsäure 1. auf 1-Naphthol-7-monosulfosäure, 2. auf 1-Naphthol-4-monosulfosäure, 3. auf 1-Naphthol-2-monosulfosäure, 4. auf freies 1-Naphthol und endlich 5. auf 1-Naphthol-2, 4-disulfochlorid ein und dasselbe Trisulfochlorid erhalten, wodurch dieses als 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorid erkannt wurde.

Während die nach der Verseifung mit Salzsäure aus dem Trisulfochlorid erhältliche Monosulfosäure bereits seinerzeit auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse der Salze als 1-Naphthol-7-sulfosäure aufgefaßt wurde, konnte sie jetzt bei Fortsetzung der Versuche auf Grund des Schmelzpunktes des aus ihr bereiteten Carbäthoxyderivates und des Mischschmelzpunktes dieser Verbindung mit dem aus einwandfreier 1-Naphthol-7-monosulfosäure bereiteten Carbäthoxyderivat mit der genannten Säure identifiziert werden.

Im Anschluß hieran wurden aus den Monosulfosäuren des 1-Naphthols die bisher noch nicht bekannten Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride dargestellt und in einer Reihe von Fällen durch Überführung in die entsprechenden Anilide charakterisiert. Bei der Darstellung der Derivate der 1-Naphthol-8- sowie 1-Naphthol-3-monosulfosäure wurden abnormale Reaktionen beobachtet. Den erwähnten zwei Sulfosäuren kommen bekanntlich gewisse besondere Eigenschaften zu, auf die W. P. Wynne[2] anläßlich der Besprechung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten im Naphtholkern bereits hingewiesen hat.

Die Carbäthoxylierung der 1-Naphthol-2-monosulfosäure und Überführung des Kaliumsalzes der 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfosäure in das 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfochlorid (F. P. 130°) konnte in Wiederholung der Versuche von Rudolf Lesser und Georg Gad[3] glatt ausgeführt werden.

Aus 1-Naphthol-3-monosulfosäure konnte das 1-Carbäthoxynaphthol-3-sulfochlorid (F. P. 140°) erhalten werden. Infolge der besonderen Reaktionsfähigkeit der -3-Stellung in 1-Naphthol gelang jedoch die Überführung in 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfanilid nicht. Vielmehr entstand hiebei eine sauerstofffreie Verbindung (F. P. 153°), deren Analysenzahlen vorläufig keinen einwandfreien Schluß auf ihre Konstitution gestatten und die mit Kalilauge in eine stickstoff- und schwefelfreie, sauerstoffhaltige Substanz (F. P. 236°) überzugehen scheint.

---

[2] Van der Kam, Tabellarische Übersicht der Naphtholderivate XVIII, 1927.
[3] Ber. D. ch. G. *58*, S. 2551.

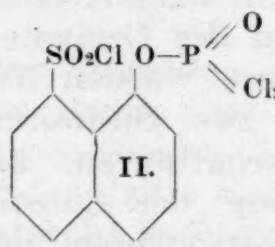
Aus 1-Naphthol-4-monosulfosäure war bereits erstmalig von Zincke[4] das entsprechende Carbäthoxynaphtholsulfochlorid und -anilid hergestellt worden.

Wurde 1-Naphthol-5-sulfosäure in analoger Weise carbäthoxyliert, chloriert, mit Anilin versetzt und dann noch verseift, so wurde das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorid (F. P. 80°), das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfoanilid (F. P. 127°) bzw. 1-Naphthol-5-monosulfanilid (F. P. 201°) erhalten.

Auch die 1-Naphthol-6-monosulfosäure lieferte, in analoger Weise behandelt, das entsprechende 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfochlorid (F. P. 112°), 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfoanilid (F. P. 140°) sowie nach der Verseifung das freie 1-Naphthol-6-monosulfanilid (F. P. 181°).

Aus 1-Naphthol-7-monosulfosäure wurde das 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorid (F. P. 105°) sowie nach der Verseifung des nicht isolierten 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfoanilids das entsprechende freie 1-Naphthol-7-monosulfoanilid (F. P. 155°) dargestellt.

Aus 1-Naphthol-8-monosulfosäure wurde das Kaliumsalz der 1-Carbäthoxynaphthol-8-monosulfosäure bereitet. Dieses Produkt gab jedoch bei der auf übliche Weise vorgenommenen Chlorierung mittels Phosphorpentachlorid nicht das erwartete 1-Carbäthoxynaphthol-8-monosulfochlorid, sondern unter Austausch der Carbäthoxylgruppe gegen einen phosphorhaltigen Rest eine Verbindung vom F. P. 78°, wahrscheinlich der Formel (II).



II.

Im Verlaufe der Untersuchungen zur Aufklärung des 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorides[5] wurde seinerzeit auch bei der Verseifung mit Kalilauge bzw. bei der entsprechenden Behandlung mit Salzsäure unter Abspaltung bloß eines Sulforestes eine 1-Naphtholdisulfosäure erhalten. Das aus der carbäthoxylierten Säure über das Chlorid bereitete Anilid kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu einem roten Azofarbstoff. Auf Grund der bekannten, zum erstenmal von Friedländer und Lucht[6] gemachten Beobachtungen muß angenommen werden, daß bei dieser Abspaltung der in Stellung -4- befindliche Sulforest ausgetreten ist. Der bei der Carbäthoxylierung und Chlorierung der vorliegenden Disulfosäure erhaltenen Verbindung kommt folglich offenbar die Formel eines 1-Carbäthoxynaphthol-2, -7-disulfochlorides zu (F. P. 156°).

[4] Ber. D. ch. G. *48*, 1915, S. 123.
[5] l. c.
[6] Ber. D. ch. G. *30*, 1897, S. 1460.

Nachdem, wie bereits erwähnt, aus den 1-Naphthol-2-, -4- bzw. -7-monosulfosäuren in der Kälte durch lange Einwirkungsdauer von Chlorsulfonsäure ein und dasselbe 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorid entstanden war, sollten auch die anderen bekannten 1-Naphtholmonosulfosäuren den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen werden, um aus diesen Trisulfochloride darzustellen. In allen Fällen konnten wohlkristallisierte Körper gefaßt werden, die in drei Fällen als Trisulfochloride erkannt wurden, während im vierten Falle anscheinend ein Chlornaphtholdisulfochlorid sich bildete.

Sämtliche erhaltenen Trisulfochloride — ausgenommen das aus der 1-Naphthol-3-monosulfosäure gewonnene Produkt — sind dadurch charakterisiert, daß sie sich aus dem chlorsulfonsauren Reaktionsgemenge leicht in gut ausgebildeten Kristallen abscheiden. Die Kristallisation war eine so weitgehende, daß die Trisulfochloride direkt aus dem Reaktionsgemenge durch Filtration abgetrennt werden konnten. Die hiebei erhaltenen Filtrate wurden im Falle der aus 1-Naphthol-4-, -5- und -7-monosulfosäure entstandenen Trisulfosäurederivate durch Ausgießen in konzentrierte Salzsäure aufgearbeitet. Die Vermutung, in derselben Disulfochloride aufzufinden, wurde jedoch nicht bestätigt, vielmehr konnten hiebei lediglich weitere Mengen der entsprechenden Trisulfochloride gefaßt werden. Die Ausbeuten ließen bei den genannten Darstellungsmethoden der Trisulfochloride nichts zu wünschen übrig. Die genaue Konstitutionsermittlung der Trisulfochloride — mit Ausnahme des 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorides — muß allerdings weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Mit diazotierten Basen kuppeln alle aus den verschiedenen Trisulfochloriden erhaltenen Anilide, mit Ausnahme des schon früher dargestellten 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfanilides. A priori könnte die Kuppelung auch unter Austritt eines Sulforestes erfolgen. Gegen diese Annahme spricht der negative Verlauf der Kuppelungsreaktion beim 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfanilid.

Aus 1-Naphthol-3-sulfosäure entstand mit Chlorsulfonsäure ein Sulfochlorid, dessen Reinigung bisher nicht gelang und das beim Überführen in das Anilid ein Chlor-1-naphtholdisulfanilid gab. Die Stellung des Chloratoms bzw. diejenige der beiden Sulfanilidreste ist noch unbestimmt.

In dem aus der 1-Naphthol-5-monosulfosäure entstandenen Produkt können die drei Sulforeste sich in den Stellungen -2, 5, 7- oder -3, 5, 7- befinden.

Aus der 1-Naphthol-6-monosulfosäure kann sowohl das -2, 6, 8- als auch das -3, 6, 8- bzw. das -4, 6, 8-Trisulfochlorid entstanden sein.

Eine Entscheidung soll, abgesehen vom rein chemischen Wege, in diesem Falle auch durch das Studium der färberischen Eigenschaften der Derivate dieses Trisulfochlorides gefällt werden. Ist nämlich die Stellung -2- in diesen Produkten frei, so

entstünden mit diazotierten Basen die nicht wertvollen, unechten 1-Naphthol-2-azofarbstoffe.

Für das Trisulfochlorid aus der 1-Naphthol-8-monosulfosäure kommt a priori die Stellung 2, 4, 8-, -4, 6, 8- oder -2, 6, 8- für die drei Sulfogruppen in Betracht. Die erstgenannte Formel erscheint jedoch unwahrscheinlich, da das aus dem Trisulfochlorid erhaltene Anilid, wie bereits erwähnt, mit diazotierten Basen kuppelt.

Versuchsteil.

I. Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride.

Zu 16 *g* Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-monosulfosäure wurden 5 *g* in möglichst wenig Wasser gelöstes Ätzkali hinzugefügt. Zu der gut abgekühlten Mischung wurden unter ständiger Kühlung und Schüttelung 10 *g* Chlorameisensäureäthylester hinzugegeben. Die nahezu fest gewordene Reaktionsmischung wurde mittels einer Schüttelmaschine 5—6 Stunden lang geschüttelt, reichlich mit Alkohol versetzt und filtriert, dann der abgesaugte Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute an noch chlorkaliumhaltigem Kaliumsalz der 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfosäure beträgt 14—15 *g*.

Die vollständig getrocknete Substanz wird zerrieben, partienweise mit der 1½ molaren Menge Phosphorpentachlorid gut durchgemischt und hierauf in einem mit Steigrohr versehenen Kolben eine Stunde lang bis auf 140° erwärmt. Nach dem Erkalten wird der halb fest gewordene Kolbeninhalt in einer Porzellanschale mit Eis durchgemischt, schnell filtriert und reichlich mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann auf einen Tonteller gebracht und im Vakuum vollständig getrocknet. Die getrocknete Substanz löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzin. Sie wird aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, wobei sich sehr schöne weiße Kristalle bilden.

Die 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride scheinen sich ganz allgemein aus Schwefelkohlenstoff in prächtigen, manchmal mehrere Quadratzentimeter großen Kristallen abzuscheiden. In reinem Zustand sind die Kristalle äußerst beständig, so daß selbst bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge in der Kälte durch mehrere Tage weder die Carbäthoxylgruppe noch das Chloratom abgespalten wird.

Nach dem Trocknen im Vakuum stimmt der Analysenwert der bei 130° konstant schmelzenden Substanz mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfochlorides gut überein.

4·629 *mg* Substanz gaben 1·420 *mg* H_2O, 8·370 *mg* CO_2
6·761 *mg* „ „ 3·042 *mg* AgCl.
Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, Cl 11·27%.
Gef.: C 49·32, H 3·43, Cl 11·13%.

Die Darstellung und Reinigung des 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorides erfolgt analog wie bei der oben besprochenen isomeren Ver-

bindung. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmilzt die im Vakuum getrocknete Substanz konstant bei 140°. Die Analysenwerte ergaben mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorides gut übereinstimmende Resultate.

0·1024 *g* Substanz gaben 0·0295 *g* H_2O, 0·1860 *g* CO_2
0·1223 *g* „ „ 0·0570 *g* AgCl, 0·0918 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, Cl 11·27, S 10·19%.
Gef.: C 49·54, H 3·22, Cl 11·53, S 10·31%.

Auch das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorid wurde analog bereitet, nur trat in diesem Falle die Chlorierung bereits bei Zimmertemperatur ein. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmelzen die im Vakuum getrockneten, wohlausgebildeten Kristalle konstant bei 174°. Die Analysenwerte stimmen mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorides gut überein.

4·891 *mg* Substanz gaben 1·542 *mg* H_2O, 8·860 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52%.
Gef.: C 49·40, H 3·53%.

Die Darstellung des 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfochlorides erfolgt auch wie oben besprochen. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmelzen die wohlausgebildeten Kristalle konstant bei 112°. Nach dem Trocknen im Vakuum geben die Analysenwerte mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfochlorides gut übereinstimmende Resultate.

4·973 *mg* Substanz gaben 1·562 *mg* H_2O, 8·986 *mg* CO_2
4·721 *mg* „ „ 2·148 *mg* AgCl
6·444 *mg* „ „ 4·871 *mg* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, Cl 11·27, S 10·19%.
Gef.: C 49·40, H 3·52, Cl 11·26, S 10·38%.

1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorid wurde analog dargestellt und aus Schwefelkohlenstoff öfters umkristallisiert. Die wohlausgebildeten Kristalle schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum konstant bei 105°. Die Analysen ergaben mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorides gut übereinstimmende Werte.

5·071 *mg* Substanz gaben 1·566 *mg* H_2O, 9·187 *mg* CO_2
6·232 *mg* „ „ 4·737 *mg* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, S 10·19%.
Gef.: C 49·41, H 3·46, S 10·44%.

Bei der auf übliche Weise vorgenommenen Carbäthoxylierung und anschließender Chlorierung des Kaliumsalzes der 1-Naphthol-8-monosulfosäure wurde nicht das entsprechende Carbäthoxynaphthol-8-monosulfochlorid, sondern vielmehr eine phosphorhaltige, ziemlich unbeständige Verbindung gefaßt. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmolz die im Vakuum getrocknete Substanz konstant bei 78°. Die

Analysenwerte ergaben mit der Formel $C_{10}H_6O_4SCl_3P$ (II) gut übereinstimmende Resultate.

4·969 *mg* Substanz gaben 0·853 *mg* H_2O, 6·145 *mg* CO_2
7·025 *mg* „ „ 8·380 *mg* AgCl
6·836 *mg* „ „ 4·488 *mg* $BaSO_4$
0·1378 *g* „ „ 0·6983 *g* $(NH_4)_3PO_4 . 12\ MoO_3$.

Ber. für $C_{10}H_6O_4SCl_3P$: C 33·38, H 1·68, Cl 29·58, S 8·92, P 8·63%.
Gef.: C 33·73, H 1·92, Cl 29·51, S 9·02, P 8·38%.

Im Anschluß soll auch das 1-Carbäthoxynaphthol-2, 7-disulfochlorid besprochen werden. Bei entsprechender Behandlung des 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorides mit Salzsäure wurde seinerzeit[7] unter Abspaltung bloß eines Sulforestes eine 1-Naphtholdisulfosäure erhalten. Wurde diese wie oben bei den 1-Naphtholsulfosäuren besprochen, carbäthoxyliert und chloriert, so wurde nach mehrmaliger Umkristallisation eine Verbindung von konstantem F. P. 156° erhalten, deren Analysen mit der Formel $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-2,7-sulfochlorides gut übereinstimmende Resultate gaben.

5·027 *mg* Substanz gaben 1·082 *mg* H_2O, 6·902 *mg* CO_2
5·498 *mg* „ „ 3·876 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$: C 37·76, H 2·44, Cl 17·17%.
Gef.: C 37·45, H 2·41, Cl 17·44%.

II. 1-Carbäthoxynaphthol- und 1-Naphtholmonosulfanilide.

Die ätherische Lösung von 5 *g* 1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid wurde mit der 2½molaren Menge Anilin, ebenfalls in Äther gelöst, vermischt und am Rückflußkühler 3—4 Stunden lang gekocht. Das vom Anilinchlorhydrat abgetrennte, mit Salzsäure nachgewaschene und auf dem Tonteller im Vakuum getrocknete Anilid wurde aus Benzol umkristallisiert.

Im allgemeinen lösen sich die 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfanilide leicht in Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff. Beim Lösen in Alkohol und Eisessig, welches auch glatt vor sich geht, kann durch Verseifung die Carbäthoxylgruppe leicht austreten.

Das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid schmolz nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol konstant bei 127°. Die Analysen ergaben mit der Formel $C_{19}H_{17}O_5SN$ gut übereinstimmende Werte.

5·200 *mg* Substanz gaben 2·272 *mg* H_2O, 11·735 *mg* CO_2
0·1945 *g* „ „ 6·25 cm^3 N (22°, 755 *mm*).

Ber. für $C_{19}H_{17}O_5SN$: C 61·42, H 4·61, N 3·77%.
Gef.: C 61·55, H 4·89, N 3·69%.

---

[7] l. c.

1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfanilid wurde analog dargestellt wie das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid. Nach öfterer Umkristallisation aus Benzol schmolzen die wohlausgebildeten Kristalle konstant bei 140°. Die Analysenwerte der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz stimmten mit der Formel $C_{19}H_{17}O_5SN$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfanilides gut überein.

4·871 *mg* Substanz gaben 2·161 *mg* H_2O, 11·039 *mg* CO_2.
0·2131 *g* „ „ 7·35 *cm*³ N (24°, 745 *mm*).

Ber. für $C_{19}H_{17}O_5SN$: C 61·42, H 4·61, N 3·77%.
Gef.: C 61·81, H 4·96, N 3·88%.

Bei den Versuchen, aus 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorid das entsprechende 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfanilid analogerweise darzustellen, wurde nicht das letztere gefaßt, vielmehr entstand hiebei eine sauerstofffreie Verbindung, deren Analysenzahl vorläufig keinen einwandfreien Schluß auf ihre Konstitution gestattet und die mit Kalilauge in eine stickstoff- und schwefelfreie, sauerstoffhaltige Substanz überzugehen scheint. Die erstere, schwefel- und stickstoffhaltige Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert, wobei prächtige weiße Kristalle entstanden, die, im Vakuum getrocknet, konstant bei 153° schmelzen.

5·067 *mg* Substanz gaben 2·395 *mg* H_2O, 12·555 *mg* CO_2
4·875 *mg* „ „ 2·226 *mg* H_2O, 12·050 *mg* CO_2
5·151 *mg* „ „ 0·578 *cm*³ N (24°, 748 *mm*)
6·025 *mg* „ „ 0·671 *cm*³ N (27°, 752 *mm*)
6·517 *mg* „ „ 6·286 *mg* $BaSO_4$
7·833 *mg* „ „ 7·906 *mg* $BaSO_4$.

Gef.: C 67·58, 67·41; H 5·29, 5·11; N 12·69, 12·83; S 13·25, 13·86%.

Die aus diesem Produkt durch Kochen mit Kalilauge bereitete schwefel- und stickstofffreie Substanz wurde aus 30—40%igem Alkohol umkristallisiert, wobei schöne lange Nadeln entstanden, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 236° konstant unter Verkohlung schmelzen.

4·915 *mg* Substanz gaben 2·565 *mg* H_2O, 13·122 *mg* CO_2.

Gef.: C 72·80, H 5·84%.

Das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid wurde in Alkohol gelöst und mit Kalilauge zwecks Verseifung am Rückflußkühler 5—6 Stunden lang gekocht. Der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgefällte und abfiltrierte, mit Wasser nachgewaschene Niederschlag wurde wiederholt in Kalilauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure neuerlich gefällt, bis ein vollständig weißer Niederschlag entstand. Dieser wurde aus 30—40%igem Alkohol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt der vollständig gereinigten und im Vakuum getrockneten Substanz lag bei 201°. Die Verbrennungsresultate stimmten mit den für die Formel $C_{16}H_{13}O_3SN$ eines 1-Naphthol-5-monosulfanilides berechneten gut überein.

5·198 *mg* Substanz gaben 2·089 *mg* H_2O, 12·231 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·18, H 4·38%.
Gef.: C 64·17, H 4·50%.

1-Naphthol-6-monosulfanilid wurde wie das soeben besprochene 1-Naphthol-5-monosulfanilid dargestellt. Die Kristalle schmelzen konstant unter Verkohlung bei 181° und die Analysenwerte stimmten mit der Formel $C_{16}H_{13}O_3NS$ gut überein.

5·087 *mg* Substanz gaben 2·143 *mg* H_2O, 11·950 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·18, H 4·38%.
Gef.: C 64·07, H 4·71%.

1-Naphthol-7-monosulfanilid wurde aus dem rohen Carbäthoxyderivat ebenfalls analog dargestellt. Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierten, im Vakuum getrockneten Kristalle schmelzen bei 155°. Die Verbrennungsresultate ergaben mit der Formel $C_{16}H_{13}O_3NS$ gut übereinstimmende Werte.

5·239 *mg* Substanz gaben 2·045 *mg* H_2O, 12·292 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·18, H 4·38%.
Gef.: C 63·99, H 4·37%.

III. 1-Naphtholtrisulfochloride.

10 *g* Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-monosulfosäure wurden bei Zimmertemperatur partienweise in 100 *g* Chlorsulfonsäure eingetragen. Bei mehrwöchigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches erfolgt Abscheidung von Kristallen, von denen die Chlorsulfonsäure durch einen Tiegel mit porösem Glaseinsatz abgesaugt wurde. Die auf einem Tonteller abgepreßte und im Vakuum über festem Ätzkali vollständig getrocknete Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert, wobei Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt von 174° entstanden, die mit dem seinerzeit bereiteten 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochloride (F. P. 172°) beim Mischschmelzpunkt keine Depression gaben.

10 *g* Kaliumsalz der 1-Naphthol-3-monosulfosäure wurden auch mit Chlorsulfonsäure wie oben behandelt, jedoch scheiden sich nach fünf- bis sechswöchigem Stehenlassen im Kolben keine Kristalle ab. Der Kolbeninhalt wurde aus einem Topftrichter in gekühlte konzentrierte Salzsäure fließen gelassen, der entstandene abgesaugte, grüne Niederschlag auf einen Tonteller gepreßt und dann im Vakuum über festem Ätzkali getrocknet. Hierauf wurde die gut zerriebene Substanz aus Benzol umkristallisiert. Da die Kristalle infolge der beigemengten Verunreinigungen nicht durch Umkristallisation analysenrein erhalten werden konnten, wurden sie in das entsprechende Anilid (siehe weiter unten) übergeführt.

10 *g* Kaliumsalz der 1-Naphthol-4-sulfosäure wurden analog behandelt wie das Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-monosulfosäure, wobei das gleiche, bereits seinerzeit bereitete 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorid (auch aus dem Filtrat der primären Abscheidung) erhalten werden konnte.

Aus dem Kaliumsalz der 1-Naphthol-5-monosulfosäure wurde, wie beschrieben, ebenfalls ein Trisulfochlorid erhalten. Die getrocknete pulverisierte Substanz löste sich leicht in Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff. Die aus Benzol erhaltenen leicht verwitternden Kristalle wurden zum Schluß aus Schwefelkohlenstoff bis zum konstanten Schmelzpunkt von 140° umkristallisiert. Die Analysenresultate ergaben mit der Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ eines 1-Naphtholtrisulfochlorides gut übereinstimmende Werte.

5·067 *mg* Substanz gaben 0·626 *mg* H_2O, 5·075 *mg* CO_2
9·614 *mg* „ „ 9·272 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27·29, H 1·14, Cl 24·20%.
Gef.: C 27·32, H 1·38, Cl 23·86%.

Auch 10 *g* Kaliumsalz der 1-Naphthol-6-monosulfosäure wurden, wie oben besprochen, in ein Trisulfochlorid übergeführt. Das grau gefärbte Rohprodukt wurde in einer Ausbeute von 23 *g* erhalten; es wurde erst aus Benzol, dann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die wohlausgebildeten, im Vakuum getrockneten, weißen Kristalle zeigten den konstanten Schmelzpunkt unter Verkohlung bei 203°. Die Analysenwerte ergaben mit der Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ eines 1-Naphthotrisulfochlorides gut übereinstimmende Resultate.

5·256 *mg* Substanz gaben 0·614 *mg* H_2O, 5·223 *mg* CO_2
6·306 *mg* „ „ 6·179 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27·29, H 1·14, Cl 24·20%.
Gef.: C 27·10, H 1·31, Cl 24·24%.

Wurde das Kaliumsalz der 1-Naphthol-7-monosulfosäure analog behandelt wie dasjenige der 1-Naphthol-2- bzw. 4-monosulfosäure, so wurde neuerlich das 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid gefaßt.

Wurde das Kaliumsalz der 1-Naphthol-8-monosulfosäure analog wie die Kaliumsalze der isomeren 1-Naphtholmonosulfosäuren behandelt, so konnten aus diesem Kristalle gefaßt werden, die nach der Umkristallisation aus Benzol rasch verwitterten. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmolzen die im Vakuum getrockneten, wohlausgebildeten Kristalle konstant unter Verkohlung bei 217°. Die Analysenresultate ergaben mit der Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ eines 1-Naphtholtrisulfochlorides gut übereinstimmende Werte.

5·091 *mg* Substanz gaben 0·652 *mg* H_2O, 5·146 *mg* CO_2
7·254 *mg* „ „ 7·159 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27·29, H 1·14, Cl 24·20%.
Gef.: C 27·57, H 1·43, Cl 24·41%.

IV. 1-Naphtholtrisulfanilide.

Von den im vorstehenden Kapitel besprochenen 5 Sulfochloriden, von denen eines nicht analysiert werden konnte, war das sowohl aus der 1-Naphthol-2- wie aus der 1-Naphthol-4- bzw. 1-Naphthol-7-monosulfosäure erhaltene mit dem von Petertil dargestellten identische 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid bereits seinerzeit in das entsprechende Trisulfanilid übergeführt worden.

Das aus 1-Naphthol-5-monosulfosäure bereitete Trisulfochlorid gab, wie üblich in das Anilid übergeführt, ein Trisulfanilid, welches mit di-

azotierten Basen zu einem roten Farbstoff kuppelt. Es löst sich analog wie die übrigen 1-Naphtholtrisulfanilide leicht in Alkohol und Eisessig. In Benzol ist die Löslichkeit bedeutend geringer als diejenige der 1-Naphtholmonosulfanilide. Das aus Benzol umkristallisierte, im Vakuum getrocknete Produkt schmilzt unter Verkohlung konstant bei 227°. Die Analysenwerte ergeben mit der Formel $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$ eines 1-Naphtholtrisulfanilides gut übereinstimmende Resultate.

4·999 *mg* Substanz gaben 1·737 *mg* H_2O, 10·062 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$: C 55·14, H 3·80%.
Gef.: C 54·90, H 3·89%.

Das aus der 1-Naphthol-6-monosulfosäure bereitete Trisulfochlorid wird analog, wie oben besprochen, in das entsprechende Anilid übergeführt; nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol schmilzt die im Vakuum getrocknete Substanz unter Verkohlung bei 203°. Das Produkt kuppelt ebenfalls mit diazotierten Basen. Die Analysenresultate ergeben mit der Formel $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$ eines 1-Naphtholtrisulfanilides gut übereinstimmende Resultate.

6·082 *mg* Substanz gaben 0·387 cm^3 N (31°, 750 *mm*).
Ber. für $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$: N 6·90%.
Gef.: N 7·05%.

Auch das aus der 1-Naphthol-8-monosulfosäure bereitete Trisulfochlorid wird analog in das entsprechende Anilid übergeführt. Das Produkt kuppelt mit diazotierten Basen unter Bildung eines roten Farbstoffes. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus 30—40%igem Alkohol schmilzt die im Vakuum getrocknete Substanz konstant unter Verkohlung bei 240°. Die Analysenresultate ergeben mit der Formel $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$ eines 1-Naphthotrisulfanilides gut übereinstimmende Resultate.

5·069 *mg* Substanz gaben 0·314 cm^3 N (30°, 750 *mm*).
Ber. für $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$: N 6·90%.
Gef.: N 6·88%.

Bei den Versuchen, das aus 1-Naphthol-3-sulfosäure erhaltene, nicht analysierte Sulfochlorid in das Anilid überzuführen, wurde beim Umkristallisieren aus 30—40%igem Alkohol eine bei 250° unter Verkohlung schmelzende Verbindung erhalten, deren Analysenwerte auf das Vorliegen eines Chlornaphtholdisulfanilides von der Formel $C_{22}H_{17}O_5S_2N_2Cl$ hinwiesen.

4·928 *mg* Substanz gaben 1·661 *mg* H_2O, 9·812 *mg* CO_2
5·955 *mg* „ „ 1·684 *mg* AgCl
5·941 *mg* „ „ 0·316 cm^3 N (31°, 748 *mm*).
Ber. für $C_{22}H_{17}O_5S_2N_2Cl$: C 54·00, H 3·73, N 5·73, Cl 7·25%.
Gef.: C 54·30, H 3·77, N 5·87, Cl 7·00%.

Die in vorliegender Arbeit verwendeten α-Naphtholsulfosäuren verdanken wir Spenden der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Über einige neue Thiazolderivate[1]

Von

Eugen Riesz und Richard Hübsch

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Der Thiazolring kommt bekanntlich in einigen Farbstoffgruppen vor. Diesbezüglich sei auf das gelbe Primulin, auf die von Dehydrothiotoluidin und Primulin sich ableitenden Azofarbstoffe sowie auf die basischen Thiazolfarbstoffe[2] (z. B. das Thioflavin), einschließlich der Thiocyanine[3] und der zur Thiazolgruppe zählenden Polymethinfarbstoffe[4] hingewiesen. Auch bei den gelben Schwefelfarbstoffen wird angenommen, daß Thiazolringe die Bausteine derselben bilden.

Im Hinblick auf letzteren Umstand wurde bereits vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium das Disulfid eines Mercaptophenylbenzthiazols bereitet, in welchem der Mercaptorest auf Grund der damaligen Versuchsergebnisse im Phenylenring sich befinden dürfte[5]. In vorliegender Arbeit konnte ein Mercaptoderivat des Phenylbenzthiazols hergestellt und untersucht werden, in welchem die Mercaptogruppe in den Phenylrest eingetreten ist. Ferner konnten Verbindungen bereitet werden, die neben dem Thiazolring noch die indogenide Gruppierung aufweisen, und auch die basischen Thiazolfarbstoffe durch weitere Vertreter bereichert werden.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche nach allen drei angedeuteten Richtungen erwies sich Dehydrothiotoluidin (I) am geeignetsten. Zunächst wurde dasselbe durch Diazotieren und

---

[1] Vorliegende Untersuchung hängt mit den vom Unterzeichneten gemeinsam mit einem der beiden Autoren ausgeführten Untersuchungen über Schwefelfarbstoffe [Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 213; *50*, 1928, S. 251; *53* und *54*, 1929, S. 90, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 213; *137*, 1928, S. 727; *138*, 1929] zusammen und wurde zum Teil durch die seinerzeitige Zuweisung aus der Van'-t-Hoff-Stiftung ermöglicht, für deren Bewilligung auch an dieser Stelle gedankt werden soll. J. Pollak.

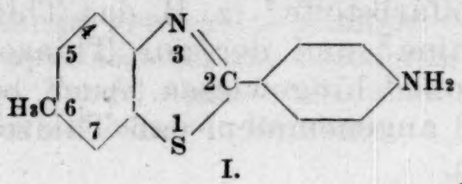
[2] Vgl. M. T. Bogert u. R. W. Allen, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, S. 1315; M. T. Bogert u. J. A. Updike, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, S. 1373 (Chem. Centr. 1927, II, S. 429), M. T. Bogert u. L. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 3135; Chem. Centr. 1928, I, S. 811; H. Hauser, Helv. Chim. Acta *11*, 1927, S. 198; Chem. Centr. 1928, I, S. 1419.

[3] A. W. Hoffmann, Ber. D. ch. G. *20*, 1887, S. 2262; Mills, Journ. Chem. Soc. London *121*, 1921, S. 455; Mills u. Braunholz, Journ. Chem. Soc. London *123*, 1923, S. 153 u. 2084; W. König, Ber. D. ch. G. *57*, 1924, S. 685; W. König u. Meier, J. prakt. Chem. *109*, 1925, S. 324.

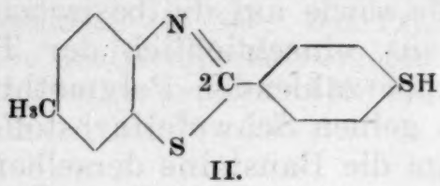
[4] W. König, D. R. P. 410.487, Chem. Centr. 1925, I, S. 2729; W. König, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 2065; R. Schuloff, R. Pollak u. E. Riesz, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 2538.

[5] Die ergänzten Ergebnisse dieser von L. Bernfeld zuerst angestellten Versuche sollen in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden. J. Pollak.

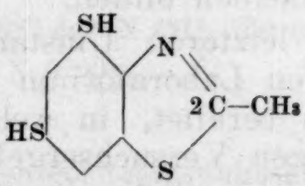
nachheriges Behandeln mit Kaliumxanthogenat in die Mercaptoverbindung (II) übergeführt, die schon beim Stehen an der Luft oder durch Einwirkung von geeigneten Oxydationsmitteln in das zugehörige unlösliche Disulfid überging, welches mit Schwefelnatrium wieder in das alkalilösliche Mercaptan rückverwandelt werden konnte. Bei Behandlung von Baumwolle mit einer mittels Schwefelnatriums bereiteten Mercaptanlösung und nachherigem Oxydieren an der Luft nahm die Faser einen schwach gelben Ton an. Die tiefer gelben Schwefelfarbstoffnuancen sind offenbar erst für höhermolekulare Mercaptothiazolverbindungen charakteristisch. Daß das Disulfid einer im hiesigen Laboratorium schon früher dargestellten[6] Mercaptothiazolverbindung (III) fast ganz ungefärbt war, dürfte offenbar darauf zurückzuführen sein, daß



I.

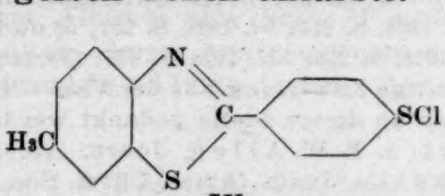


II.

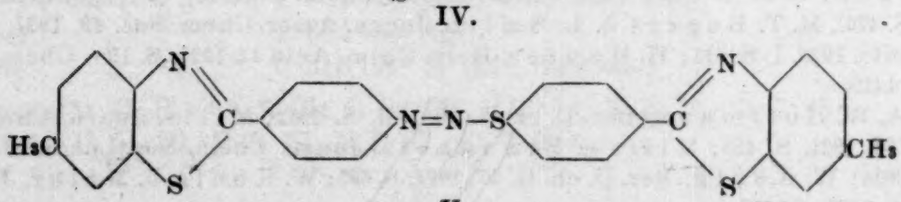


III.

der Thiazolkern in Stellung 2 nur durch einen Alkyl- und nicht durch einen Arylrest substituiert war. Zur Charakterisierung des in vorliegender Arbeit erhaltenen Mercaptothiazols wurde sein Azetyl-, Benzoyl-, Methyl- und Chloressigsäurederivat hergestellt. Durch Chlorieren der Mercaptoverbindung bzw. des Disulfides in Chloroformlösung entstand das Schwefelchlorid (IV), welches in ein Anilid übergeführt wurde, das Oxydationsmitteln gegenüber resistent war. Diazotiertes Dehydrothiotoluidin gab, mit dem Mercaptan gekuppelt, einen dem Chloramingelb analogen gelben Thiodiazofarbstoff (V), der, auf der Baumwollfaser entwickelt, dieselbe in schönen gelben Tönen anfärbte.



IV.

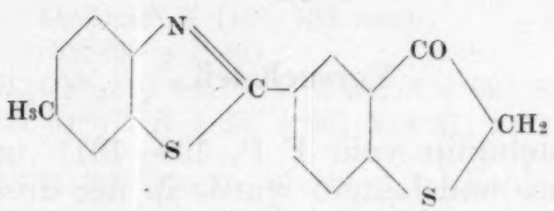


V.

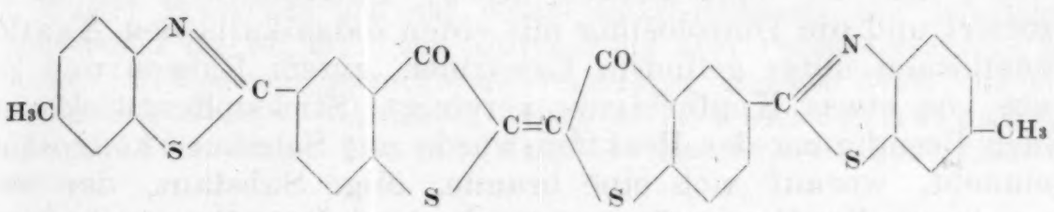
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Chloressig-

[6] J. Pollak, E. Riesz, Z. Kahane, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 218, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 218.

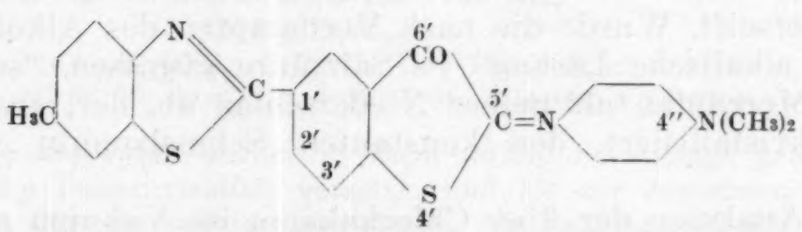
säurederivat des Mercaptothiazols bei tiefer Temperatur entstand das Oxythionaphthenderivat (VI), während bei höherer Temperatur ein Thioindigoderivat (offenbar VII) erhalten wurde. Dasselbe färbt Baumwolle aus der Küpe in violettroten Tönen an. Das Oxythionphthenderivat (VI) wurde infolge seiner leichten Oxydierbarkeit nicht in reinem Zustande gefaßt, sondern durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin in das entsprechende Anil (VIII) übergeführt, welches als basischer Farbstoff in essigsaurer Lösung auf tannierte Baumwolle in schönen roten Tönen aufzog.



VI.

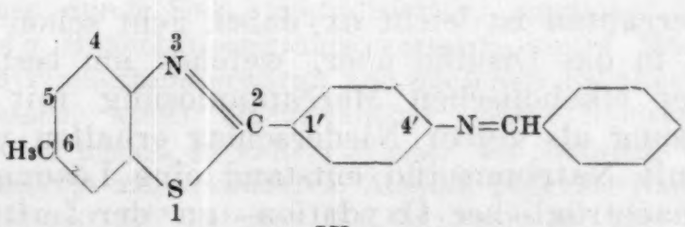


VII.

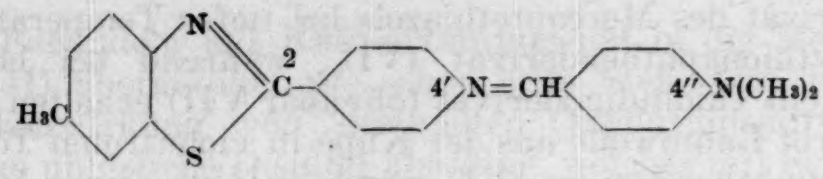


VIII.

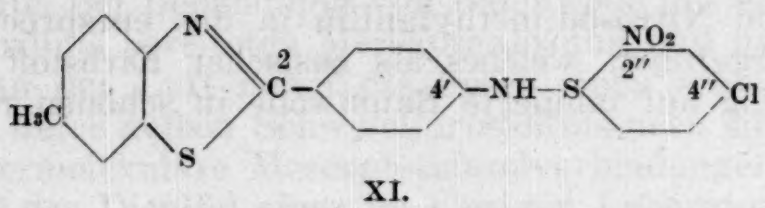
Schließlich wurde die im Dehydrothiotoluidin enthaltene Aminogruppe zu Kondensationen benützt. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd bzw. Dimethylaminobenzaldehyd entstanden die beiden Benzylidenverbindungen (IX und X), von denen letztere tannierte Baumwolle in essigsaurer Lösung orange färbte. Bei Einwirkung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid auf Dehydrothiotoluidin entstand ein braunrotes Kondensationsprodukt (XI).



IX.



X.



XI.

Versuchsteil.

Dehydrothiotoluidin vom F. P. 190—191° (gereinigt durch Umlösen mit Säure und Lauge) wurde in der dreifachen molaren Menge konzentrierter Salzsäure gelöst, hierauf mit Wasser verdünnt, mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit bei 0° diazotiert und die Diazolösung mit einer sodaalkalischen Xanthogenatlösung unter gelindem Erwärmen, gutem Rühren und Zugabe von etwas Kupferbronze vereinigt (Stickstoffentwicklung). Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht, worauf sich eine braune, ölige Substanz, der entsprechende Xanthogensäureester, abschied. Derselbe wurde durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und durch Kochen mit alkoholischer Lauge zum Kaliumsalz des Mercaptans verseift. Wurde die nach Verdampfen des Alkohols verbleibende alkalische Lösung in Salzsäure gegossen, so schied sich das Mercaptan als gelber Niederschlag ab, der, aus Petroläther umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 167° zeigte.

Die Analysen der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{11}NS_2$ eines 2-(4′-Mercaptophenyl)-6-methyl-benzthiazols (II) berechneten übereinstimmten.

4·840 *mg* Substanz: 11·605 *mg* CO_2, 1·865 *mg* H_2O
0·1326 *g* „ 0·3169 *g* CO_2, 0·0491 *g* H_2O
4·686 *mg* „ 0·231 *cm*³ N (18°, 739 *mm*)
0·1088 *g* „ 0·1989 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{11}NS_2$: C 65·31; H 4·31; N 5·45; S 24·93%.
Gef.: C 65·39, 65·18; H 4·31, 4·14; N 5·62; S 25·11%.

Das Mercaptan ist leicht oxydabel, geht schon beim Stehen an der Luft in das Disulfid über, welches am besten beim Behandeln einer alkoholischen Mercaptanlösung mit Wasserstoffsuperoxydlösung als gelber Niederschlag erhalten wird. Bei der Reduktion mit Natriumsulfid entstand eine Lösung, die Baumwolle bei nachträglicher Oxydation an der Luft schwachgelb anfärbte.

1·5 *g* Mercaptan wurden mit 10 *g* Essigsäureanhydrid eine Stunde am Wasserbade erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Die abgeschiedene Kristallmasse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Schmelzpunkt bei 198° lag. Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{16}H_{13}ONS_2$ eines 2-(4'-Azetylmercaptophenyl)-6-methylbenzthiazols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5·001 *mg* Substanz: 11·768 *mg* CO_2, 1·888 *mg* H_2O
5·122 *mg* „ 12·033 *mg* CO_2, 1·858 *mg* H_2O
0·2704 *g* „ 11·4 *cm*³ N (18°, 739 *mm*)
0·1141 *g* „ 0·1799 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{13}ONS_2$: C 64·16; H 4·38; N 4·68; S 21·43%.
Gef.: C 64·18, 64·07; H 4·23, 4·06; N 4·81; S 21·65%.

1·5 *g* Mercaptan wurden in 20 *cm*³ 2 n. Kalilauge gelöst, mit 4 *g* Benzoylchlorid versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorides geschüttelt. Das ausgeschiedene Benzoylderivat wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 253°. Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz getrockneten Verbindung ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{21}H_{15}ONS_2$ eines 2-(4'-Benzoylmercaptophenyl)-6-methyl-benzthiazols berechneten gut übereinstimmten.

4·817 *mg* Substanz: 12·311 *mg* CO_2, 1·803 *mg* H_2O
4·736 *mg* „ 12·096 *mg* CO_2, 1·699 *mg* H_2O
5·425 *mg* „ 0·189 *cm*³ N (21°, 751 *mm*)
0·1109 *g* „ 0·1454 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{21}H_{15}ONS_2$: C 69·75; H 4·18; N 3·88; S 17·75%.
Gef.: C 69·70, 69·63; H 4·19, 4·01; N 4·00; S 18·01%.

1·5 *g* Mercaptan wurden in 30 *cm*³ 10%iger Kalilauge gelöst, allmählich mit 4 *g* Dimethylsulfat versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfates geschüttelt. Als Reaktionprodukt schied sich eine hellgelbe Masse ab, die, filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt bei 186° zeigte. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{15}H_{13}NS_2$ eines 2-(4'-Methylmercaptophenyl)-6-methylbenzthiazols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

7·016 *mg* Substanz: 12·056 *mg* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_{13}NS_2$: S 23·65%.
Gef.: S 23·60%.

Die Lösung von 5 *g* Mercaptan in der berechneten Menge Ätznatron wurde mit einer durch Soda neutralisierten, möglichst konzentrierten Lösung von 4·4 *g* Monochloressigsäure versetzt, unter Rückflußkühlung 1½ Stunden am Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei ein reichlicher, gelber Niederschlag ausfiel, welcher in Alkohol löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich war und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol hellgelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 233° lieferte. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit

den für die Formel $C_{16}H_{13}O_2NS_2$ eines 2-(4'-Carboxymethylmercaptophenyl)-6-methyl-benzthiazols berechneten übereinstimmten.

5·063 *mg* Substanz: 11·273 *mg* CO_2, 1·987 *mg* H_2O
5·012 *mg* „ 11·163 *mg* CO_2, 1·884 *mg* H_2O
0·1479 *g* „ 6·00 *cm*³ N (17°, 735 *mm*)
0·0941 *g* „ 0·1382 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_2NS_2$: C 60·90; H 4·16; N 4·44; S 20·35%.
Gef.: C 60·72, 60·75; H 4·39, 4·20; N 4·62; S 20·17%.

In eine chloroformische Suspension des Mercaptans bzw. Disulfids wurde 4 Stunden lang Chlor eingeleitet, wobei allmählich nahezu alles in Lösung ging. Die vom Ungelösten abfiltrierte Chloroformlösung wurde im Vakuum eingedampft; der in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer lösliche Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert, worauf der konstante Schmelzpunk bei 162° lag. Bei den Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, die mit den für die Formel $C_{14}H_{10}NS_2Cl$ eines 2-(Phenyl-4'-schwefelchlorid)-6-methylbenzthiazols (IV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·896 *mg* Substanz: 10·332 *mg* CO_2, 1·589 *mg* H_2O
0·1032 *g* „ 0·2175 *g* CO_2, 0·0342 *g* H_2O
0·1721 *g* „ 7·45 *cm*³ N (17°, 735 *mm*)
0·1206 *g* „ 0·1910 *g* $BaSO_4$, 0·0588 g AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{10}NS_2Cl$; C 57·59; H 3·46; N 4·80; S 21·99; Cl 12·16%.
Gef.: C 57·55, 57·48; H 3·63, 3·71; N 4·93; S 21·75; Cl 12·06%.

Wurde eine ätherische Lösung des Schwefelchlorides mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin versetzt und eine Stunde lang am Wasserbade erhitzt, so fiel Anilinchlorhydrat aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert und das hiebei abgeschiedene wasserunlösliche Anilid aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen gelben Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 278° waren gegenüber der Einwirkung von Oxydationsmitteln resistent. Die Analysen der im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrockneten Substanz lieferten Werte, die mit den für die Formel $C_{20}H_{16}N_2S_2$ eines 2-(Phenyl-4'-schwefelanilid)-6-methyl-benzthiazols berechneten übereinstimmten.

0·1164 *g* Substanz: 0·2938 *g* CO_2, 0·0482 *g* H_2O
0·1070 *g* „ 0·2698 *g* CO_2, 0·0455 *g* H_2O
0·1447 *g* „ 10·30 *cm*³ N (17°, 735 *mm*)
5·417 *mg* „ 0·386 *cm*³ N (17°, 736 *mm*)
0·1309 *g* „ 0·1751 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$: C 68·91; H 4·63; N 8·04; S 18·42%.
Gef.: C 68·84, 68·77; H 4·63, 4·76; N 8·10, 8·12; S 18·37%.

Wurde Dehydrothiotoluidin, wie früher angegeben, diazotiert und die Diazolösung in eine alkalische Lösung des 2-(4'-Mercaptophenyl)-6-methylbenzthiazols fließen gelassen, so entstand ein gelber Farbstoff, dem die Formel V zukommen dürfte. Dieser zog, auf der Baumwollfaser entwickelt, in schönen gelben Tönen auf.

Zur Herstellung eines Thioindigos (VII) wurde das Chlor-

essigsäurederivat des Mercaptans unter Eiskühlung in die fünffache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen und eine halbe Stunde auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann vorsichtig auf Eis gegossen, der abgeschiedene, rotviolette Niederschlag abfiltriert, mit verdünntem Alkali, Wasser und Alkohol nachgewaschen und durch wiederholtes Verküpen und Ausfällen gereinigt. Der Farbstoff zieht aus der beim Behandeln mit Natriumhydrosulfit und Lauge entstehenden gelben Küpe auf Baumwollfaser in rotvioletten Tönen auf.

Um das Oxythionaphthenderivat (VI) zu gewinnen, wurden 2 *g* Chloressigsäurederivat in 10 *g* Chlorsulfonsäure bei —10° eingetragen, das Reaktionsprodukt vorsichtig auf Eis gegossen, alkalisch gemacht, filtriert und das Filtrat nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb das Oxythionaphthen, dessen Reinigung infolge seiner leichten Oxydierbarkeit große Schwierigkeiten bereitete, und welches daher durch Überführung in sein Anil charakterisiert wurde [7].

Zu einer aus 4 *g* des Chloressigsäurederivates erhaltenen alkalischen Oxythionaphthenlösung wurde unter Rühren bei 45° 2 *g* Nitrosodimethylanilin in 10 cm^3 Alkohol zufließen gelassen. Es schieden sich braune Flecken ab, die sich allmählich in ein dunkelviolettes Pulver umwandelten. Dasselbe wurde von beigemengtem Thioindigo, entstanden durch die leichte Oxydationsfähigkeit des Oxythionaphthens, durch Umkristallisieren aus Alkohol befreit. Es wurden hiebei rötlichgelbe Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt über 300° lag. Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{24}H_{19}ON_3S_2$ eines 2-[6′-Oxythionaphthen-5′-(4″-dimethylamino)anil]-6-methylbenzthiazol (VIII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·932 *mg* Substanz: 12·174 *mg* CO_2, 2·097 *mg* H_2O
0·1459 *g* „ 0·3607 *g* CO_2, 0·0612 *g* H_2O
0·1107 *g* „ 9·65 cm^3 N (18°, 739 *mm*)
5·163 *mg* „ 0·446 cm^3 N (17°, 736 *mm*)
0·1524 *g* „ 0·1683 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_{19}ON_3S_2$: C 67·08; H 4·46; N 9·79; S 14·94%.
Gef.: C 67·32, 67·42; H 4·76, 4·69; N 9·94, 9·85; S 15·17%.

In essigsaurer Lösung färbte die Verbindung tannierte Baumwolle rot an.

Molare Mengen von Dehydrothiotoluidin und Benzaldehyd wurden in Anlehnung an die Methode von A. Hantzsch [8] im Ölbade 2 Stunden auf 90° erhitzt. Es entstand eine braune Schmelze, die beim Erkalten erstarrte und, aus Alkohol umkristallisiert, eine Verbindung von konstantem Schmelzpunkt 158° lieferte. Die Analysen der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz lieferten Werte, die mit

[7] Vgl. R. Pummerer, Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 1370.
[8] Ber. D. ch. G. *34*, 1901, S. 822.

den für die Formel $C_{21}H_{16}N_2$ eines 2-(4′-Benzalamidophenyl-6-methylbenzthiazols (IX) berechneten gut übereinstimmten.

0·1197 *g* Substanz: 0·3363 *g* CO_2, 0·0545 *g* H_2O
0·08 *g* „ 0·2245 *g* CO_2, 0·0370 *g* H_2O
5·376 *mg* „ 0·392 *cm*³ N (20°, 761 *mm*)
0·1003 *g* „ 0·0718 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2S$: C 76·78; H 4·91; N 8·54; S 9·77%.
Gef.: C 76·63, 76·54; H 5·10, 5·18; N 8·51; S 9·83%.

Wurde eine alkoholische Lösung von 5 *g* Dehydrothiotoluidin mit einer alkoholischen Lösung von 2 *g* Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol 4 Stunden am Wasserbad erhitzt, so schied sich eine in der Hitze rot, in der Kälte gelb gefärbte Verbindung ab. In Säuren löste sie sich mit roter Farbe und war aus dieser Lösung mit Wasser fällbar, in Benzol, Chloroform, Azeton war sie leicht, in Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, schmolz das Produkt konstant bei 218°. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{23}H_{21}N_3S$ eines 2-(4″-Dimethylamidobenzal-4′-amidophenyl)-6-methyl-benzthiazols (X) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1173 *g* Substanz: 0·3191 *g* CO_2, 0·0604 *g* H_2O
0·1067 *g* „ 0·2904 *g* CO_2, 0·0557 *g* H_2O
4·837 *mg* „ 13·17 *mg* CO_2, 2·412 *g* H_2O
0·0974 *g* „ 9·7 *cm*³ N (17°, 739 *mm*)
0·1894 *g* „ 0·1222 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{23}H_{21}N_3S$: C 74·34; H 5·70; N 11·32; S 8·64%.
Gef.: C 74·19, 74·23, 74·26; H 5·76, 5·84, 5·58; N 11·36; S 8·86%.

Der Farbstoff färbte in essigsaurer Lösung auf tannierte Baumwolle orange.

Eine ätherische Lösung von einem Mol 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol Dehydrothiotoluidin eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, dann vom salzsauren Dehydrothiotoluidin filtriert. Die Lösung wurde hierauf im Vakuum so lange eingeengt, bis ein Niederschlag ausfiel, der, aus Eisessig umkristallisiert, rötlichgelbe Nadeln von F. P. ca. 300° lieferte. Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{20}H_{14}O_2N_3S_2Cl$ eines 2-(4″-Chlor-2″-nitrophenylschwefel)-4′-amidophenyl-6-methylbenzthiazols (XI) berechneten gut übereinstimmten.

0·0947 *g* Substanz: 0·1944 *g* CO_2, 0·0274 *g* H_2O
0·1398 *g* „ 0·2872 *g* CO_2, 0·0395 *g* H_2O
0·1776 *g* „ 15·6 *cm*³ N (18° 739 *mm*)
0·1422 *g* „ 0·1569 *g* $BaSO_4$, 0·0473 *g* AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{14}C_2N_3S_2Cl$: C 56·11; H 3·30; N 9·82; S 15·00; Cl 8·29%.
Gef.: C 55·99, 56·03; H 3·24, 3·16; N 10·02; S 15·15; Cl 8·23%.

Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäure

Von

F. Kaufler

Laboratorium der Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

I. Nebenprodukte bei der Herstellung der Crotonsäure.

Bearbeitet mit P. Halbig.

Es ist bereits lange[1] bekannt, daß Crotonaldehyd durch Luft oder Sauerstoff in Crotonsäure übergeht. Eine ausführliche Untersuchung hierüber ist von Duchesne und Delépine[2] vorgenommen worden. Hiebei wurde festgestellt, daß die Ausbeute keineswegs quantitativ ist. Es wurde als Nebenprodukt Essigsäure nachgewiesen, sowie die Bildung leicht zersetzlicher, harziger, saurer Stoffe beobachtet. Diese Beobachtung haben wohl sämtliche Bearbeiter dieses Gebietes machen müssen, denn es besteht für die Überführung des Crotonaldehydes in Crotonsäure durch Luft oder Sauerstoff eine Reihe von Patenten[3], welche angeben, durch bestimmte Modifikationen zu sehr guten Ausbeuten zu führen. Die teilweise Nacharbeitung dieser Patente durch Duchesne und Delépine hat nicht zu den gewünschten guten Ausbeuten geführt. Die auch unserseits vorgenommenen Versuche haben bewiesen, daß die angeblichen guten Ausbeuten offenbar darauf zurückzuführen sind, daß die Reaktionsmischungen bzw. Mutterlaugen nur durch Titration analysiert, nicht aber in nachweislich reine Crotonsäure übergeführt wurden. Es mußte daher nach Nebenprodukten der Oxydation gesucht werden. Als erstes Nebenprodukt konnte aus der Oxydationsmischung Isocrotonsäure isoliert werden. Es wurde eine Menge von ungefähr 6% der entstandenen Crotonsäure in Form von Isocrotonsäure nachgewiesen. Wie durch einen Blindversuch erwiesen werden konnte, findet unter den Bedingungen der Aufarbeitung eine Umlagerung nicht statt. Es ist also die Isocrotonsäure in der ursprünglichen Oxydationsmischung enthalten gewesen.

Der nächstliegende Schluß wäre, daß der Crotonaldehyd, wie dies aus seiner Formel möglich erscheint, ein Gemisch von viel Trans- und wenig Cis-Verbindung ist. Auf dem Wege der fraktionierten Destillation gelang es aber bisher nicht, ihn in Anteile verschiedener Siedepunkte zu zerlegen. Es muß also auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der Crotonaldehyd nur in der Transform vorliegt und eine teilweise Umlagerung während

[1] Kekulé, Ann. *162*, 1872, S. 97.

[2] Bull. soc. chim. de France (4) *35*, 1924, S. 1311–1317.

[3] D. R. P. 369.636, Kl. 120; Chem. Centr. IV, 1922, S. 769; D. R. P.-Anmeldung G 27.546, 1921; Engl. Patent 165.728, Chem. Centr. II, 1922, S. 1172.

der Oxydation stattfindet. Charon[4] erhielt bei der Oxydation von Crotonaldehyd mit Silberoxyd nur die hochschmelzende Säure mit 90% Ausbeute und schloß daraus auf die Einheitlichkeit des Aldehyds.

Die Feststellung der Isocrotonsäure erklärt zwar eine gewisse Minderausbeute an tatsächlich isolierter Crotonsäure, da die flüssige Isocrotonsäure in die Mutterlaugen geht und ihrerseits noch beträchtliche Mengen der Crotonsäure mitnimmt. Jedoch ist noch immer ein recht erheblicher Fehlbetrag vorhanden, zu dessen Aufklärung eine Oxydation unter anderen Bedingungen durchgeführt wurde. Wir gingen hiebei von der Auffassung aus, daß die unzweifelhaft entstehenden Peroxyde mit dem Überschuß des vorhandenen Crotonaldehyds und der Crotonsäure in unübersichtlicher Weise reagieren und daß man eher zu definierten Stoffen kommen könne, wenn man einerseits ohne großen Überschuß von Crotonaldehyd arbeitet und anderseits die entstehende Crotonsäure sofort als Alkalisalz unlöslich macht. Diese Bedingungen konnten so erfüllt werden, daß auf fortwährend umgerührte kalzinierte Soda langsam Crotonaldehyd auftropfen gelassen wurde, wobei die entstehende Crotonsäure sofort unter Kohlensäureentwicklung von der Soda gebunden wurde. Es zeigte sich hiebei, daß zwar die Ausbeute an rein darstellbarer Crotonsäure auch nicht größer war als bei der Behandlung von flüssigem Crotonaldehyd mit Sauerstoff oder Luft, daß aber die als Nebenprodukt entstehende α-β-Oxydobuttersäure $CH_3CH—CH—COOH$ durch
$\quad\quad\quad

Menge alkoholischen Ätznatrons genau neutralisiert. Nach etwa 12stündigem Stehen wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein trockener Rückstand von 8·850 *g*. Diese werden mit 177 *g* absolutem Alkohol 2 Stunden geschüttelt, filtriert und das Filtrat wiederum im Vakuum eingedunstet. Rückstand 3·181 *g*. 0·500 *g* dieses Rückstandes verbrauchen 87·25 cm^3 $n/_{10}$ Brom, er besteht also zu 95% aus Natriumcrotonat bzw. Natrium-Isocrotonat. Natriumazetat ist nicht vorhanden. Durch sorgfältige fraktionierte Krisallisation werden die letzten Reste des schwer löslichen Crotonats entfernt, es bleiben 2·7 *g* Natriumisocrotonat. Zur Analyse wird es noch mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert; es ist darin äußerst leicht löslich, kann jedoch mit Äther fast quantitativ wieder ausgefällt werden. Seine Löslichkeit in absolutem Alkohol beweist die vollständige Abwesenheit des Natriumsalzes der höher schmelzenden Crotonsäure; ca. 1 *g* löst sich bereits in 4—5 *g* Alkohol, während für 1 *g* Natriumsalz der höher schmelzenden Säure 380 *g* Alkohol erforderlich sind. Nach Trocknen des reinen Natriumsalzes im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz wird der Gehalt an Doppelbindungen und Natrium bestimmt.

0·0392 *g* Substanz brauchen 7·18 cm^3 *n*/10 Brom
0·1000 *g* „ liefern 0·0660 *g* Natriumsulfat.

Ber. für $C_4H_5O_2Na$: Br 148, Na 21·30%.
Gef.: Br 146, Na 21·37%.

Oxydation in Gegenwart von Soda.

In eine kleine kühlbare Knetmaschine werden 280 *g* Soda gefüllt und im Verlauf von 20 Stunden unter fortwährendem Arbeiten der Maschine 260 *g* Crotonaldehyd zutropfen gelassen; Sauerstoff werden je Stunde ca. 2½ *l* eingeleitet, die Abgase gehen durch einen mit Sole gespeisten Rückflußkühler. Die Temperatur der Reaktionsmasse wird durch Kühlung des Reaktionsgefäßes auf 20—25° gehalten. Erhalten werden 500 *g* Oxydationsmasse. Sie wird in 600 cm^3 konzentrierte Salzsäure eingerührt, die breiartige Masse dann abgekühlt, die Crotonsäure abgesaugt und getrocknet. Die trockene Crotonsäure ist rein und wiegt 195 *g*. Die Mutterlauge (700 cm^3) enthält noch ca. 20 *g* Crotonsäure und alle anderen Säuren. Der Gehalt an Chlorhydrinsäure läßt sich durch Titration mit Silbernitrat ermitteln auf Grund der Feststellung, daß erst nach dem Kochen mit Natronlauge deren Chlorgehalt titriert werden kann. 1 cm^3 der Mutterlauge braucht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 43·4 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$, nach dem Kochen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salpetersäure 47·2 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$, also 3·8 cm^3 $AgNO_3$ für Chlorhydrinsäure; das entspricht einem Chlorhydrinsäuregehalt von 26·8 *g*. Die Chlorhydrinsäure wird ausgeäthert und durch Analyse nach obiger Methode mit Silbernitrat festgestellt, wie weit die Ausschüttelung jeweils geführt hat. Nach 20maligem Ausäthern ließ sich der

Lauge nichts mehr entziehen. Der Ätherextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum bis 55° bei 20 *mm* abdestilliert. Hiebei werden 12 *g* Essigsäure gewonnen. Der Destillationsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Zinkkarbonat fraktioniert gefällt. Zuerst fällt ein schwer lösliches Zinksalz der Chlorhydrinsäure aus, dann ein Gemisch von croton- und chorhydrinsaurem Zink; ungefähr die Hälfte der durch Titration festgestellten Chlorhydrinsäure bleibt in Lösung. Die α-Oxy-β-Chlorbuttersäure existiert in zwei isomeren Formen, die sich durch die Löslichkeit ihrer Zinksalze unterscheiden. Isoliert wurde nur das schwer lösliche Salz. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers bleibt die Säure zurück; sie wird über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet und kristallisiert nach kurzer Zeit. Die Kristallmasse wird aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisiert. Erhalten werden 12 *g* reine Säure. Sie schmilzt bei 85—86° und gibt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Soda Aldehyd in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

4·030 *mg* Substanz gaben 5·180 *mg* CO_2 und 1·940 *mg* H_2O
96·0 *mg* Substanz mit alkoholischem Natriumäthylat gekocht, dann angesäuert, verbr. 6·8 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.
104·0 *mg* Substanz brauchen gegen Phenolphthalein 7·3 *cm*³ *n*/10 NaOH.

Ber. für $C_4H_7O_3Cl$: C 34·66, H 5·09, Cl 25·60%, Molekulargewicht 138·5.
Gef.: C 35·06, H 5·38, Cl 25·20%, Molekulargewicht 142·5.

Die Säure liefert mit der berechneten Menge NaOH ein saures Natriumsalz, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 172° unter Zersetzung.

0·092 *g* Substanz brauchen zur Neutralisation 3·15 *cm*³ *n*/10 NaOH
0·128 *g* „ „ nach vorherigem Kochen mit NaOH 8·2 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$
0·2342 *g* „ geben 0·0600 *g* Na_2SO_4.

Ber. für $C_8H_{13}O_6Cl_2Na$: Na 7·69, Cl 23·72%, Molekulargewicht 299.
Gef.: Na 8·29, Cl 22·72%, Molekulargewicht 293.

Bei Oxydation von Crotonaldehyd ohne Sodazusatz ist die Isolierung der Oxydobuttersäure nicht gelungen.

2. Über die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure.

Bearbeitet mit G. Basel.

Da infolge der Herstellung von Crotonaldehyd im großen Maßstabe die Crotonsäure leicht zugänglich geworden ist, ergab sich der Wunsch, von hier aus in die Reihe der Oxybuttersäure bzw. deren Ester zu gelangen. Beim Kochen von Crotonsäure mit Natronlauge, welche sonst im angegebenen Sinne wirkt, beispiels-

weise bei der Acrylsäure[6], konnte keine Reaktion festgestellt werden. Ebensowenig wird auch bei lange dauerndem Kochen mit Wasser dieses angelagert. Hingegen zeigte sich, daß bereits verdünnte Säuren imstande sind, die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure zu katalysieren. Es bilden sich hiebei, allerdings in ziemlich langsamer Reaktion, Gleichgewichte zwischen β-Oxybuttersäure und Crotonsäure heraus, welche bei geeigneter Wahl der Konzentrationen zu einem 70%igen Umsatz der Crotonsäure zu β-Oxybuttersäure führen. Daß es sich um Gleichgewichte handelt, erkennt man nicht nur aus dem Gang der Reaktion, die bereits vor vollständiger Umsetzung sehr langsam wird, sondern insbesondere daraus, daß bei dem Versuch, aus einem Crotonsäure und Oxybuttersäure enthaltenden Gemisch die Crotonsäure mit Wasserdampf abzublasen, mehr Crotonsäure in das Destillat übergeht, als ursprünglich vorhanden war. Es wird also während der Destillation wieder Crotonsäure rückgebildet und trotz langen Blasens ist der Destillationsrückstand noch immer nicht frei von Crotonsäure. Demgemäß muß bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische zunächst deren Katalysator unwirksam gemacht werden und die Abtrennung der Crotonsäure möglichst bei tiefer Temperatur erfolgen.

Was den Ort des Eintrittes der Hydroxylgruppe betrifft, so war von vornherein zu erwarten, daß das Hydroxyl in die β-Stellung orientiert würde, da auch die sonstigen Anlagerungen an Crotonsäure, beispielsweise jene von Phenylhydrazin[7] quantitativ zu β-Substitutionen führen. Die genaue Übereinstimmung des aus Crotonsäure auf dem Wege über die β-Oxybuttersäure erhaltenen Äthylesters mit dem nunmehr von Dewael[8] auf anderem Wege hergestellten β-Oxybuttersäureester beseitigt alle Zweifel, welche infolge unrichtiger Angaben über den Siedepunkt des genannten Esters in der früheren Literatur[9] diesbezüglich bestehen konnten.

Bei den Versuchen, verdünnte Salzsäure als Katalysator zu benützen, ergab sich eine nicht unbeträchtliche Bildung von Chlorbuttersäure als Nebenreaktion. Für die praktische Durchführung empfiehlt sich daher besser die Anwendung von Schwefelsäure, um so mehr als diese aus dem Reaktionsgemisch durch Kalk leicht entfernbar ist.

Experimenteller Teil.

Bei den Versuchen wurde der Fortschritt der Reaktion fortlaufend analytisch verfolgt, indem gleich große Mengen der Re-

---

[6] Linnemann, Ber. D. ch. G. *8*, S. 1095; Erlenmeyer, Ann. *191*, S. 281.

[7] Knorr und Duden, Ber. D. ch. G. *25*, 1892, S. 762; D. R. P. 451.732 (Basel und Kaufler).

[8] Bull. soc. chim. Belgique *34*, S. 341—342.

[9] Curtius und Müller, Ber. D. ch. G. *37*, S. 1277.

aktionsflüssigkeit mittels Bromid-Bromat-Gemisches auf die Menge der Doppelbindungen titriert wurde und im Falle der Salzsäureverwendung auch durch Silbertitration die verschwundenen Chlorionen bestimmt werden.

Reaktion von Crotonsäure mit Salzsäure.

21·5 *g* Crotonsäure werden mit 100 cm^3 20% iger Salzsäure im Chlorkalziumbad am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Je 1 cm^3 der heißen Lösung ergab bei der Analyse:

nach	0	Stunden	4·5	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	und	4·4	cm^3	$n/1$ Brom
„	4	„	4·2	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	„	2·7	cm^3	$n/1$ „
„	7	„	3·95	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	„	1·6	cm^3	$n/1$ „
„	11	„	3·8	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	„	1·35	cm^3	$n/1$ „
„	14	„	3·7	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	„	1·15	cm^3	$n/1$ „
„	17	„	3·75	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	„	1·0	cm^3	n 1 „
„	24	„	3·8	cm^3	$n/1$	$AgNO_3$	„	0·9	cm^3	$n/1$ „

Hieraus ist ersichtlich, daß die Crotonsäure zu etwa 80% verschwunden ist, jedoch ergibt sich aus der Abnahme des Chlors, daß teilweise Chlorbuttersäure entstanden ist. Die Lösung wurde nunmehr durch Destillation im Vakuum von Wasser und Salzsäure vollständig und von Crotonsäure weitgehend befreit. Beim Versuch, durch längeres Kochen mit Wasser die Chlorbuttersäure in β-Oxybuttersäure überzuführen, ergab sich keine nennenswerte Abspaltung von Salzsäure.

Durch erneutes Abdestillieren im Vakuum wurde Wasser und Crotonsäure möglichst entfernt, der Rückstand konnte durch Esterifikation mit Butylalkohol in den Butylester der β-Oxybuttersäure übergeführt werden, jedoch war dieser nicht frei von Chlorbuttersäureester.

Reaktion von Crotonsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Je 43 *g* Crotonsäure wurden mit 200 cm^3 5- bzw. 10%iger Schwefelsäure über freier Flamme im Kolben am Rückflußkühler gekocht.

1 cm^3 der Lösung verbrauchte			5%			10%		
nach	0	Stunden	4·4	cm^3	Brom	4·4	cm^3	Brom
„	13	„	3·35	cm^3	„	3·345	cm^3	„
„	60	„	2·85	cm^3	„	1·75	cm^3	„
„	82	„	2·25	cm^3	„	1·65	cm^3	„
„	118	„	2·1	cm^3	„	1·3	cm^3	„

Ein ähnlicher Versuch wurde mit 20% iger Schwefelsäure angestellt. Hiebei ergab sich ein etwas schnelleres Fortschreiten der Reaktion, jedoch war auch nach 133 stündigem Kochen noch immer der Verbrauch an Brom 0·95 cm^3. Infolgedessen wurde in allen Fällen die Schwefelsäure mit so viel Kalk neutralisiert, daß die saure Reaktion gegen Kongopapier aufhörte. Es wurde von Gips abfiltriert und die Lösung aufgearbeitet. Dies kann entweder durch Tiefkühlung der Lösung geschehen, wobei sich die Hauptmenge Crotonsäure ausscheidet. Durch Ausschütteln der Lösung mit geringen Mengen Äther, in welchem Crotonsäure leicht, β-Oxybuttersäure schwer löslich ist, läßt sich die Crotonsäure ebenfalls entfernen. Schließlich kann man auch nach Entfernung des Katalysators durch Eindampfen im Vakuum die Hauptmenge Crotonsäure, welche mit Wasser flüchtig ist, entfernen, so daß eine weitgehend konzentrierte β-Oxybuttersäure als Rückstand hinterbleibt. Da die β-Oxybuttersäure keine Neigung zum Kristallisieren hat, wurde sie dann in die Ester übergeführt.

Herstellung von β-Oxybuttersäureäthylester.

43 g Crotonsäure wurden mit 200 cm^3 5%iger Schwefelsäure 5 Tage erhitzt. Hiebei waren rund 53% in β-Oxybuttersäure übergegangen. Die Lösung wurde mit gelöschtem Kalk gegen Kongopapier neutralisiert, abgesaugt und der Gips nachgewaschen. Er enthielt sodann nur geringe Mengen organischer Substanz. Das erkaltete Filtrat wurde nochmals vom Gips abgesaugt, sodann wurde im Vakuum bei etwa 60° auf ein Viertel eingedampft, wobei sich zeigte, daß 6·5 g Crotonsäure in das Destillat übergegangen waren. Aus dem Rückstand fielen beim Erkalten noch 3 g Crotonsäure aus. Der Rest wurde im Vakuum bei etwa 70° vollständig eingedampft. Das Destillat enthielt abermals 6·6 g Crotonsäure, so daß die überwiegende Menge der noch vorhandenen Crotonsäure hiemit entfernt war. Der sirupöse Rückstand wurde mit 100 cm^3 96%igem Alkohol übergossen, eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt, wobei abermals Gips ausfiel und im Destillierkolben die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, wobei von neuem Alkohol zugegeben wurde. Nach drei Stunden zeigte sich, daß eine Wasserabspaltung nicht mehr stattfand. Die alkalische Esterlösung wurde nunmehr mit Soda neutralisiert und Oxybuttersäureester und Alkohol durch Destillation voneinander getrennt. Aus zwei Esterifikationsansätzen wurde insgesamt erhalten: 40 g Ester, der bei 20 mm Druck bei 82—88° überging. Durch Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck konnte schließlich die Hauptmenge mit dem Siedepunkt 179—180·5° bei 720 mm erhalten werden. Die Verseifungszahl ergab sich mit 433.

Ber. für $C_6H_{12}O_3$: C 54·5, H 9·16% Molekulargewicht 132.
Gef.: C 54·04, 9·05% Molekulargewicht 129.
Bei 20° lösen sich in 100 cm^3 Wasser 1·6 g des Esters.

Herstellung von β-Oxybuttersäurebutylester.

Die Herstellung der β-Oxybuttersäure und die Abtrennung der Crotonsäure geschah wie im vorstehenden Beispiel. Der sirupartige Rückstand der Vakuumdestillation wurde mit einem Überschuß von *n*-Butanol und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und in einem Destillierkolben mit aufgesetzter Kolonne verestert. Es ging ein Gemisch von Butanol und Wasser über, das sich in zwei Schichten trennte. Die Alkoholschicht wurde in den Kolben zurückgegeben und dies so lange fortgeführt, bis keine Wasserabspaltung an der Übergangstemperatur des Alkohols bemerkbar war.

Der Rückstand wurde von der Schwefelsäure mit wasserfreier Soda befreit, die anorganischen Salze absitzen gelassen und die Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert. Hiebei ging der β-Oxybuttersäurebutylester unter 15—20 *mm* Druck bei 100—110° über. Durch erneute Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck wurde er mit dem einheitlichen Siedepunkt von 209—211° bei 720 *mm* erhalten.

Der Ester hat die Verseifungszahl 350, entsprechend einem Molekulargewicht von 160, berechnet für Molekulargewicht $C_8H_{16}O_3$: 160.

Die Ester der β-Oxybuttersäure zeigen als Lösungsmittel für Nitrozellulose sowie als Zusatz zu Lacken ähnliche Eigenschaften wie die ansonsten bekannten Oxysäureester, wie z. B. die Milchsäureester oder Ester der Glykolsäure.

Um größere Mengen von β-Oxybuttersäure zum Zwecke der Herstellung der Ester zu bereiten, wurden in 1000 cm^3 20% iger Schwefelsäure zunächst 215 *g* Crotonsäure eingetragen und am Rückflußkühler gekocht. Nach zwei Tagen war etwa die Hälfte der Crotonsäure umgesetzt. Es wurden weitere 100 *g* Crotonsäure zugegeben. Nach weiteren zwei Tagen wurden 115 *g* Crotonsäure zugegeben usw., bis daß nach zehn Tagen 640 *g* Crotonsäure verwendet worden waren. Es wurde noch vier Tage weitergekocht. Die Titration ergab, daß rund $^2/_3$ der Crotonsäure in Reaktion getreten war. Das Filtrat wurde in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt, worauf 185 *g* feuchte, rohe Crotonsäure auskristallisierten, welche nach ihrer Bromzahl 131 *g* reiner Crotonsäure entsprachen. Die in der Lösung verbleibende Crotonsäure konnte durch Ausblasen mit Dampf nicht vollständig entfernt werden, da sich wieder β-Oxybuttersäure nachbildete, wohl aber konnte durch Ausäthern die Hauptmenge Crotonsäure entfernt werden, so daß nach dem Entfernen der Schwefelsäure mit Kalk ein Filtrat hinterblieb, welches in gleicher Weise, wie oben beschrieben, für Esterifikationen verwendbar war.

Zur Kenntnis der Oxydation einiger physiologischer Substanzen durch Tierkohle

Von

Otto Fürth und Hans Kaunitz

Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

I. Einleitung.

Die vorliegenden Untersuchungen, die nicht sowohl von physikalisch-chemischen als von biochemischen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen worden sind, knüpfen an O. Warburgs grundlegende Forschungen an. Zweifellos ist die Tatsache, daß Nährstoffe, die von molekularem Sauerstoff bei niederer Temperatur nicht angegriffen werden, im Organismus bis zu ihren Endprodukten verbrennen, eine überaus wunderbare Erscheinung. Da sind denn O. Warburgs[1] Versuche am Kohlenmodell ein Merkstein am Wege zur Erkenntnis. Bedeuten sie doch nichts Geringeres, als daß es gelungen ist, wenigstens einen Teil des Mysteriums der Eiweißverbrennung aus den Zellwerkstätten ins Reagenzglas zu bannen: Warburg vermochte nämlich, durch einfaches Durchleiten von Sauerstoff durch Suspensionen eisenhaltiger Kohlen Zystin und andere Aminosäuren zu verbrennen. Am besten wirkt Häminkohle, die sowohl Stickstoff als Eisen enthält. Warburg weist dem Eisen als spezifischem Faktor eine zentrale Stellung an; anderseits aber nimmt er unspezifische Oberflächenkräfte und eine Adsorptionskatalyse der Oxydation an. Blausäure, welche schon in minimalen Mengen vitale Oxydationen zu hemmen vermag, entfaltet, offenbar am Eisen angreifend, ihre Hemmungswirkung auch in den Modellversuchen.

Bereits H. Freundlich[2] hatte beobachtet, daß Oxalsäure bei Berührung mit Kohle schon bei Zimmertemperatur unbeständig ist. Warburg hat diese Beobachtung verfolgt und gefunden, daß Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Später stellte er dann fest, daß, wenn man in eine wässerige Zystinlösung Blutkohle einbringt und bei 40° schüttelt, die Aminosäure unter O_2-Aufnahme und CO_2-Bildung (gasometrisch beobachtet) und unter Auftreten von Schwefelsäure verschwindet.

---

[1] O. Warburg, Pflügers Arch. f. Physiol. *155*, 1914, S. 517; O. Warburg und E. Negelein, Biochem. Ztschr. *113*, 1920, S. 257; E. Negelein, ebenda *142*, 1923, S. 492; O. Warburg und W. Brefeld, ebenda *145*, 1924, S. 461; H. Blaschko, ebenda *175*, 1926, S. 68; O. Warburg, ebenda *198*, 1928, S. 241.

[2] H. Freundlich (Capillarchemie 1909, S. 163).

Andere Aminosäuren verhielten sich ähnlich. Die NH_3-Abspaltung betrug bei Leuzin bis 74% der theoretisch möglichen Menge. Dabei werden die Aminosäuren an die Kohle adsorbiert. Bei sehr geringen Konzentrationen gilt Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit einerseits, adsorbierter Menge und Konzentration anderseits[3]. Die Adsorptionskonstante zeigt einen Anstieg mit dem Molekulargewichte (Glykokoll 3·0, Alanin 2·8, Aminobuttersäure 7·5, Valeriansäure 19, Iso-Leuzin 60, Nor-Leuzin 200). Blausäure versuche ergaben, daß nur ein kleiner Teil der Kohlenoberfläche katalytisch wirksam sei. Weitere Versuche bezogen sich auf Zuckerkohle, Silikatzuckerkohle, Häminkohle und Kohle aus Anilinfarbstoffen. Häminkohle erwies sich 7—8mal stärker katalytisch wirksam als technische Blutkohle. Eine Vermehrung des Eisengehaltes der Kohle von einigen Zehntelprozent auf einige Prozente bewirkte keine Vermehrung der Wirkung. 1 Zehntelprozent dürfte bereits eine maximale Wirkung entfalten. N-freie Kohlen können durch Fe nicht aktiviert werden. Die Eisenkatalyse wird durch HCN gehemmt. Katalytische und adsorptive Eigenschaften der Kohle sind voneinander weitgehend unabhängig.

E. Baur[4] und K. Wunderly[5] (Zürich) studierten die Desaminierung von Aminosäuren durch Tierkohle, wobei stets auf luftfreies Arbeiten geachtet wurde. Es wurde die Einstellung eines Gleichgewichtes nach dem Massenwirkungsgesetze, z. B. $CH_2(NH_2).COOH + H_2O \rightleftarrows CH_2(OH).COO' + + NH_4$, ermittelt. Eine Umkehrung der Reaktion im Sinne einer Bildung von Aminosäure aus dem Ammoniumsalze der Oxysäure wurde nie erzielt. Aus Glykokoll wurde bei 40° (1 *g* + 5—10 *g* Carbo) in 170—240 Stunden eine NH_3-Abspaltung zu 10—17% des Gesamt-N erzielt; bei 100° aber bereits in 15 Stunden eine solche von 11%. 1—4 *g* Alanin ergab (in 200 cm^3 Wasser) innerhalb 3—4 Stunden NH_3-Abspaltung zu 8—38% des Gesamt-N; 1—3 *g* Asparagin in 4—40 Stunden 24—37% usw.

Hennichs[6] (Stockholm) erzielte mit einer 4% Fe enthaltenden Blutkohle einen optimalen Effekt, wenn er auf 0·1 *g* Alanin 2 *g* Kohle in Anwendung brachte; bei 40° in 24 Stunden: CO_2-Produktion entspr. 40%, $CH_3.COH$-Produktion entspr. 15%, $CH_3.COOH$-Produktion entspr. 8% der theoretischen Menge.

Eine wesentliche Vertiefung der Anschauungen über die Vorgänge an Kohlenoberflächen ergibt sich aus den umfassenden, insbesondere die Oxalsäure-Oxydation betreffenden Versuchen von E. K. Rideal und Winifred Mary Wright[7] unter Verwertung der Forschungen von Paneth und Radu[8] über die Auswertung von Kohlenoberflächen durch Methylenblau- und Amylalkoholadsorption. Für eine Zuckerkohle ergab sich z. B. nur 0·38% der Kohlenoberfläche als autoxydierbar, 40·5% der Oberfläche als katalytisch wirksam, der Rest der Oberfläche (ca. 59%) als katalytisch unwirksam. Paneth und Radu hatten ge-

---

[3] Vgl. auch Abderhalden und Fodor (Fermentforschung 2, 1917/18, S. 44, 151).

[4] E. Baur, Helv. chim. Acta *5*, 1922, S. 825.

[5] R. Wunderly (Zürich), Z. physikal. Chem. *112*, 1924, S. 175.

[6] G. Hennichs, Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 218.

[7] E. K. Rideal and Winifred Mary Wright (Labor. physic. chemistry, Cambridge), Journ. Chem. Soc. London, 1925, S. 1346; 1926, S. 1813, 3182; W. M. Wright. Proc. Cambridge Philos. Soc. *23*, 1926, S. 187; Journ. Chem. Soc. London, 1927, S 2323.

[8] F. Paneth und A. Radu, Ber. D. ch. G. *57*, 1924, S. 1221.

funden, daß N-haltige Kohlen eine größere Oberfläche haben als N-freie. Rideal und Wright haben katalytisch hochwertige Kohlen aus Zucker unter Zusatz von Eisenchlorid und Harnstoff bereitet. Sie errechneten z. B.:

	Fe-C-Komplexe	entsprechend	6 %	der	Oberfläche
	Fe-C-N- „	„	4½ %	„	„
aktive	C-C- „	„	20 %	„	„

Andere Komplexe als die genannten sollen für die Aktivität nicht in Betracht kommen.

Sie fanden in voller Bestätigung der Warburgschen Anschauungen eine Aktivität der drei Komplexe[9] im Verhältnisse von

$$\text{C-C} : \text{Fe-C} : \text{Fe-C-N} = 1 : 50 : 800.$$

Die Literatur über katalytische Oxydation physiologisch wirksamer stickstofffreier Substanzen soll später erörtert werden.

Unsere eigenen Untersuchungen sind, wie bereits erörtert, nicht von physikalisch-chemischen, vielmehr von physiologischen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen worden und sollten womöglich einer Nutzanwendung der bereits feststehenden Resultate auf biochemische Fragen dienen. Insbesondere ist der Umfang der NH_3-Abspaltung aus verschiedenen Aminosäuren, das Verhalten von ringförmigen Komplexen, von Säureamiden und Proteinen, die Ursache des Steckenbleibens der Reaktion und die Wirkung anderer biologisch in Betracht kommender Schwermetalle untersucht worden. — Weiterhin haben wir unsere Aufmerksamkeit einigen als Zuckerabbauprodukte und Fettabbauprodukte in Betracht kommenden physiologischen Substanzen zugewandt.

II. Versuche über die katalytische Oxydation von Aminosäuren.

1. Aktivität von Kohlenpräparaten. Wenn wir aus den vorliegenden Untersuchungen auch wissen, daß die katalytische und adsorptive Aktivität von Kohlenpräparaten keineswegs parallel gehen, wählten wir für unsere Versuche ein in letzterer Hinsicht hochwertiges Präparat, nämlich Carbo medicinalis Merck. Die adsorptive Affinität desselben wurde nach Joachimglu geprüft, indem 0·20 *g* des bei 120° getrockneten Präparates mit 50 cm^3 *n*/10 Jodlösung 30 Minuten geschüttelt wurden. Dann wurde zentrifugiert; 10 cm^3 der

[9] Anmerkung: Die Gesamtoberfläche der Kohle wurde aus der Methylenblauadsorption, die katalytisch wirksame Oberfläche wurde aus dem Minimalwert von Amylalkohol errechnet, der eben notwendig war, um die Oxydation von Oxalsäure ganz zu verhindern. Die hochaktiven Fe-C- und Fe-C-N-Gebiete wurden aus der zur Vergiftung eben erforderlichen Minimalmenge von Kaliumzyanid und Rhodankalium ermittelt.

Flüssigkeit wurden dann mit $n/10$ Thiosulfatlösung zurücktitriert. Verschiedene Proben ergaben so eine Adsorption von 14—17 cm^3 $n/10$ Jod für 0·1 g.

Eine Probe dieser Kohle, mit frisch bereiteter 1%iger Ferrosulfatlösung geglüht, ergab eine etwas gesteigerte Adsorption entspr. 20 cm^3 $n/10$ Jod für 0·1 g. Eine andere Probe, im Verhältnis 10 : 1, mit Hämoglobin gemischt und 1 Stunde bei Rotglut erhalten, gab: 19 cm^3 $n/10$ Jod. Kohle aus Bismarckbraun, analog behandelt, adsorbierte nur 0·3 cm $n/10$ Jod pro 0·1 g.

2. Versuchsschema: Ein Beispiel mag unsere Versuchsanordnung veranschaulichen:

0·5 g der Aminosäure wurden mit 10 g Carbo medicinalis Merck und 150 cm^3 Wasser in einem Jenaer Kolben von ½ l Fassungsraum unter Rückflußkühlung 5 Stunden gekocht. Dann wurde ohne Filtration ½ g Magnesia zugesetzt, das sich entwickelnde Ammoniak in einem Kjeldahl-Apparat abdestilliert und in $n/10$ H_2SO_4 aufgefangen.

Es resultierten 17 cm^3 $n/10$ N $= 17 \times 0{\cdot}0014 = 0{\cdot}0238\,g$ N.

Alanin enthält 15·76% N, 0·5 g, demnach 0·0786 g N; vom Alanin-N sind 30·3% als NH_3-N abgespalten worden.

Parallelversuch mit Alanin, statt bei Siedehitze, bei 40° ergab nur 12·1 % bzw. 9·8 % abgespalt. N.

Parallelversuch mit Leuzin, statt bei Siedehitze, bei 40° ergab 68·3 % bzw. 69·1 % N.

Parallelversuch mit Argininnitrat, statt bei Siedehitze, bei 40° ergab 18·7 % N.

(Schüttelversuche mit Hilfe einer in einen Thermostaten eingebauten Schüttelvorrichtung mit elektrischem Antriebe.)

Die Versuche illustrieren einerseits die Wirkung höherer Temperatur, anderseits aber den Einfluß eines höheren Molekulargewichtes (s. o.) der Aminosäure. Wenn das

Arginin $C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ (NH) \\ \diagdown NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)COOH\end{matrix}$ trotz seines hohen Molekulargewichtes (174) so viel weniger seines N abspaltet als Leuzin (Molekulargewicht 131), so ist dabei zu beachten, daß nur ein Viertel seines Gesamtstickstoffes Amino-N ist, die anderen drei Viertel aber einem Guanidinkomplexe angehören. Bezieht man die NH_3-Abspaltung nicht auf den Gesamt-N, vielmehr auf den Amino-N, so vervierfacht sich der gefundene Wert auf $4 \times 18{\cdot}7 = 74{\cdot}8\%$.

3. Einfluß der Konzentration und der Kochdauer.

Je 0·5 *g* Alanin wurden mit je 10 *g* Carbo medicinalis (Adsorptionsvermögen für 0·1 *g* 14 cm^3 *n*/10 Jod) und a) 50 cm^3, b) 200 cm^3, c) 400 cm^3, d) 800 cm^3 Wasser 7 Stunden unter Rückfluß gekocht; dann wurde unter Magnesiazusatz ohne vorangegangene Filtration destilliert. NH_3-N-Abspaltung in % des Gesamt-N: a) 52·4%, b) 35·6%, c) 35·4%, d) 25·4%.

4 Parallelversuche mit 0·5 *g* Alanin + 10 *g* Carbo + 100 cm^3 Wasser; Kochdauer: a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 Stunden. NH_3-N-Abspaltung: a) 25·4%, b) 36·1%, c) 41·3%, d) 40·0% des Gesamt-N. — Über eine gewisse Grenze hinaus bewirkt also eine Verlängerung der Kochdauer keine Vermehrung der NH_3-Abspaltung.

In einer weiteren Versuchsreihe gelangte die dreifache Alaninmenge, jedoch auch die dreifache Kohlenmenge zur Anwendung: je 1·5 *g* Alanin + 30 *g* Kohle + 300 cm^3 Wasser, Kochdauer 5 Stunden: NH_3-N-Abspaltung 57·4, 57·9, 50·6% des Gesamt-N.

Nach vollzogener Destillation wurde ein aliquoter Teil der Flüssigkeit abfiltriert, zu jedem Filtrate 20 *g* Kohle zugesetzt, wieder 5 Stunden unter Rückfluß gekocht und neuerlich mit Magnesia destilliert.

Die nunmehr neuerlich abgespaltene NH_3-N-Menge betrug, auf die Gesamtmenge des Alanins umgerechnet, 10·3%, 14·9% und 12·3% des Gesamt-N.

4. Einfluß der Sauerstoffdurchleitung.

Daß hier hydrolytische Vorgänge sich vollziehen, geht aus den vorerwähnten, unter Luftabschluß durchgeführten Versuchen von Baur und Wunderly hervor, wo sich ein Gleichgewicht vom Typus $CH_2(NH_2)COOH + H_2O = CH_2(OH) . . COO' + NH_4$ eingestellt hatte.

Anderseits gestatten die Versuche Warburgs, der ja den O_2-Verbrauch direkt gemessen hat, nicht den mindesten Zweifel darüber, daß bei seiner Versuchsanordnung sich oxydative Vorgänge abspielen.

Wir müssen also bei unseren Versuchen eine Überlagerung hydrolytischer durch oxydative Vorgänge annehmen.

Da sich aber unsere Versuche immerhin (lang dauerndes Kochen unter Kühlung mit aufgesetztem, langem Rückflußkühler), insofern ja die Luft allmählich durch die Wasserdämpfe größtenteils verdrängt sein mußte, in einem sauerstoffarmen Medium abspielten, erwarteten wir eine Erhöhung der NH_3-Abspaltung bei Durchleitung eines lebhaften Sauerstoffstromes. Wir stellten daher Parallelversuche in der Weise an, daß wir aus einer Bombe einen O_2-Strom (mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens mit bis zum Boden des Kolbens reichendem Einleitungsrohr) durch den Zersetzungskolben durchleiteten.

Die Sauerstoffdurchleitung hatte aber tatsächlich nicht den erwarteten Effekt:

Alanin 0·5 + 10 Carbo + 150 cm^3 $n/10$ H_2SO_4, keine O_2-Durchleitung, 5 St., NH_3-N-Absp. 28·5 % des Gesamt-N

Alanin 0·5 + 10 Carbo + 150 cm^3 H_2O, O_2-Durchleitung, NH_3-N-Absp. 25·9 % des Gesamt-N

Alanin 0·5 + 10 Carbo + 150 cm^3 $n/10$ H_2SO_4, O_2-Durchleitung, NH_3-N-Absp. 29·1 % des Gesamt-N

Leuzin 0·5 + 10 Carbo + 150 cm^3 $n/10$ H_2SO_4, keine O_2-Durchleitung, NH_3-N-Absp. 81·4 % des Gesamt-N

Leuzin 0·5 + 10 Carbo + 150 cm^3 $n/10$ H_2SO_4, O_2-Durchleitung, NH_3-N-Absp. 43·0 % des Gesamt-N

Leuzin 0·5 + 10 Carbo + 150 cm^3 $n/10$ H_2SO_4, O_2-Durchleitung, NH_3-N-Absp. 48·2 % des Gesamt-N.

Wir werden uns vorstellen müssen, daß nur die geringen an den Kohlenoberflächen adsorbierten Sauerstoffmengen zur Wirkung gelangen, nicht aber der überschüssige molekulare O_2.

Weitere Versuche haben auch dargetan, daß der zerstörende Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf Alanin in der Siedehitze durch die Gegenwart „aktiver" Kohle nicht nur nicht gefördert, sondern eher gehemmt werde:

Alanin 0·5 g + H_2O 100 + Carbo 0 g + H_2O_2 3 % 10 cm^3, 5 St. koch., NH_3-N-Absp. 46 % des Gesamt-N

Alanin 0·5 g + H_2O 100 + Carbo 10 g + H_2O 10 cm^3, 5 St. koch., NH_3-N-Absp. 47 % des Gesamt-N

Alanin 0·5 g + H_2O 100 + Carbo 10 g + H_2O_2 3 % 10 cm^3, 5 St. koch., NH_3-N-Absp. 39 % des Gesamt-N

Alanin 0·5 g + H_2O 100 + Carbo 0 g + H_2O_2 3 % 30 cm^3, 5 St. koch., NH_3-N-Absp. 64 % des Gesamt-N

Alanin 0·5 g + H_2O 100 + Carbo 10 g + H_2O_2 3 % 30 cm^3, 5 St. koch., NH_3-N-Absp. 38 % des Gesamt-N.

5. Einfluß metallischer Katalysatoren.

500 g reine Saccharose (gefällt, zur kalorimetrischen Bestimmung Kahlbaum) wurden mit 5 g Harnstoff verrieben, dann in einer Porzellanschale bei kleiner Flamme geröstet, nach erfolgter Verkohlung anhaltend stärker geglüht, fein pulverisiert: „Zuckerkohle". Ausbeute ca. 10%.

Je 15 cm^3 dieser Kohle wurden mit 20 cm^3 1%iger Metallsalzlösung, u. zw. a) $CuCl_2$, b) $FeSO_4$, c) $MnSO_4$, d) $VdCl_2$ befeuchtet, dann bei Rotglut erhitzt. Der Adsorptionstiter von je 0·1 g dieser Kohlen betrug

für die Zuckerkohle	1·0 cm^3	n/10 Jod
„ „ Kupferzuckerkohle	2·2 cm^3	n/10 Jod
„ „ Eisenzuckerkohle	2·2 cm^3	n/10 Jod
„ „ Manganzuckerkohle	2·2 cm^3	n/10 Jod

Vanadiumkohle wurde in den Kreis der Betrachtungen gezogen, weil das Vanadium anscheinend in den Körperflüssigkeiten der Aszidien die Rolle eines metallischen Katalysators spielt.

Parallelversuche (mit je 0·25 g Alanin, 5 g der Kohle, 80 cm^3 Wasser, fünfstündige Kochdauer) ergaben eine NH_3-N-Abspaltung in Prozenten des Gesamt-N:

Zuckerkohle	18·5, 18·9 %
Eisenzuckerkohle	15·3 %
Kupferzuckerkohle	12·2 %
Manganzuckerkohle	12·0 %
Vanadiumzuckerkohle	10·0 %

Keiner der metallischen Katalysatoren vermochte sonach die Wirkung der Zuckerkohle zu verstärken. Nun enthält ja sicherlich auch die Zuckerkohle noch geringe Eisenmengen und wäre die Erscheinung, daß auch reichlicher Eisenzusatz ihre Wirkung nicht zu verstärken vermag, im Sinne Warburgs wohl derart zu deuten, daß die geringen in der Zuckerkohle enthaltenen Eisenmengen ausreichen, um einen optimalen Effekt unter den gegebenen Versuchsbedingungen auszulösen.

6. Verhalten zyklischer Aminosäuren.

Die NH_3-N-Abspaltung aus dem Phenylalanin und Tyrosin erwies sich, ihrem hohen Molekulargewichte entsprechend, als hoch: 66·8 bzw. 71·9%.

Das Histidin (= Imidazolylalanin) gab, verglichen damit, eine viel niedrigere Quote — 18·5% seines Gesamt-N —, offenbar deswegen, weil der N seines Imidazolkernes resistent ist und nur sein Amino-N reagiert. Bezieht man die Ammoniak-Abspaltung nicht auf den Gesamt-N, sondern nur auf den Amino-N, so gelangen wir auch hier zu einer hohen Quote $= 3 \times 18{\cdot}5 = 55{\cdot}5$ %.

Vom Prolin (Pyrrolidincarbonsäure) hätte man erwarten können, daß es völlig resistent gegen den Eingriff sei, da es ja nur Ring-N enthält; tatsächlich ist dies aber nicht der Fall, da unter den genannten Versuchsbedingungen aus reinem Prolin (von Hofmann-La Roche) immerhin eine merkliche NH_3-

Abspaltung (9·0 bzw. 6·7%) zu bemerken war. Man wird vielleicht an eine Ringspaltung denken müssen.

7. Verhalten von Säureamiden.

Mit Rücksicht auf die erwähnten Beobachtungen von Wunderly hatten wir eine prompte Ammoniakabspaltung aus Säureamiden durch die Kohle erwartet. Wir waren daher überrascht, sowohl das Azetamid als auch das Benzamid völlig resistent zu finden. Das gleiche gilt für die Säureamidgruppe des Asparagins. Es geht dies aus Parallelversuchen mit Asparaginsäure eindeutig hervor. Während aus dieser unter den gegebenen Bedingungen 41·7% des Gesamt-N als Ammoniak-N abgespalten wurden, kamen beim Asparagin bei zwei gesonderten Versuchen nur 22·5% bzw. 22·2% zum Vorschein, was, auf den Amino-N bezogen, 45·0% bzw. 44·4% entspricht.

8. Verhalten von Proteinen.

Es ergab sich weiterhin die Frage, ob man imstande sei, durch das Kohlenmodell eine Desintegration von Proteinen zu bewirken und die polypepidartigen Bindungen derselben unter Ammoniakabspaltung zu sprengen. Auf Grund unserer Versuche muß diese Frage entschieden verneint werden. 0·5 *g* Leim (Gelatina purissima pulverisata) bzw. Wittepepton wurden in 160 cm^3 Wasser gelöst und mit 10 *g* Carbo medicinalis Merck 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Sodann Destillation mit Magnesia. Aus Leim wurde 1·6, bzw. 2·0, aus Wittepepton 4·0% des Gesamt-N als NH_3-N abgespalten. Es läge vielleicht nahe, dafür die freie Aminogruppe des im Eiweißmoleküle enthaltenen Lysins wenigstens teilweise verantwortlich zu machen.

9. Chemismus der Alaninspaltung durch Kohle.

Falls der Spaltungsvorgang durch Kohle zunächst im Sinne des Gleichgewichtes einsetzt, wie es Wunderly bei seinen Versuchen unter Luftabschluß gefunden hat, hätte man immerhin erwarten können, daß im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.NH_2 \\ COOH \end{array} + H_2O \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ CH.OH \\ COO(NH_4) \end{array}$$

beim Alaninabbau greifbare Mengen Milchsäure auftreten. Tatsächlich vermochten wir aber in der Reaktionsflüssigkeit nach dem Milchsäurebestimmungsverfahren von O. Fürth und Charnass (das auf der oxydativen Aldehydabspaltung aus Milch-

säure durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung beruht) höchstens Spuren von Milchsäure nachzuweisen. Wohl aber gelang es, greifbare Mengen von Azetaldehyd zu fassen.

0·5 *g* Alanin wurden in 300 *cm*³ *n*/10 H_2SO_4 mit 10 *g* Kohle im Milchsäure-Bestimmungsapparate nach Fürth-Charnass unter Zutropfen von Wasser 5 Stunden lang destilliert. In der Vorlage befanden sich 200 *cm*³ annähernd 1/5 normaler Kaliumbisulfitlösung („meta" Kahlbaum) von genau bekanntem Jodtiter. Der Jodverbrauch entsprach 5·8 *cm*³ *n*/10 Jod, entsprechend $5{\cdot}8 \times 0{\cdot}0022 = 0{\cdot}0127\,g$ Aldehyd. Da 0·5 *g* Alanin theoretisch 0·244 *g* Aldehyd liefern könnten, entspricht dies 5·2% der theoretischen Menge. Nun ist aber sicherlich nicht das ganze vorhandene Alanin desaminiert worden, sondern nur ein Bruchteil desselben. Nehmen wir an, die Zersetzung hätte 1/3 desselben betroffen, so würde die gefundene Aldehydmenge immerhin 1/6 davon ausmachen. Ein weiterer Anteil dürfte zu Essigsäure weiter oxydiert werden (vgl. oben die Versuche von Hennrichs).

10. Steckenbleiben der Aminosäurespaltung durch Kohle.

Weder den früheren Beobachtern noch uns ist es gelungen, die Gesamtmenge vorhandener Aminosäure am Kohlenmodell völlig zu zerstören. Stets bleibt die Reaktion in einem gewissen Momente praktisch stecken.

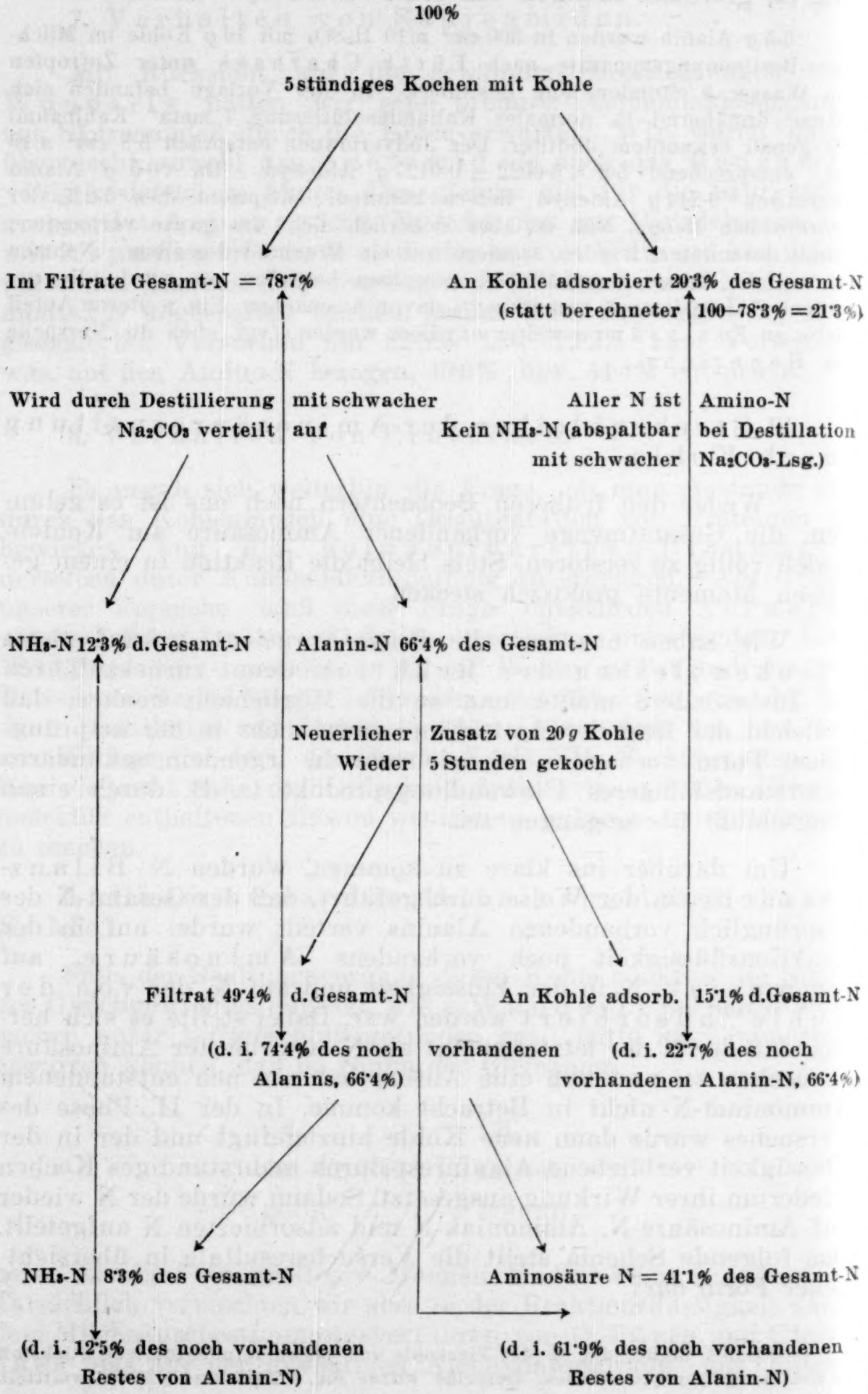
Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, worauf dieses Steckenbleiben der Reaktion denn zurückzuführen sei. Insbesondere mußte man an die Möglichkeit denken, daß vielleicht der Rest der Aminosäure nicht mehr in der ursprünglichen Form vorhanden sei, vielmehr in irgendein sekundäres widerstandsfähigeres Umwandlungsprodukt (z. B. durch einen Ringschluß) übergegangen sei.

Um darüber ins klare zu kommen, wurden N-Bilanzversuche in der Weise durchgeführt, daß der Gesamt-N des ursprünglich vorhandenen Alanins verteilt wurde: auf in der Reaktionsflüssigkeit noch vorhandene Aminosäure, auf Ammoniak-N in der Flüssigkeit und auf N, der von der Kohle[10] adsorbiert worden war. Dabei stellte es sich heraus, daß der N der letzteren Art als N adsorbierter Aminosäure anzusehen sei und daß eine Adsorption von neu entstandenem Ammonium-N nicht in Betracht komme. In der II. Phase des Versuches wurde dann neue Kohle hinzugefügt und der in der Flüssigkeit verbliebene Alaninrest durch mehrstündiges Kochen wiederum ihrer Wirkung ausgesetzt. Sodann wurde der N wieder auf Aminosäure-N, Ammoniak-N und adsorbierten N aufgeteilt. Das folgende Schema stellt die Versuchsresultate in übersichtlicher Form dar:

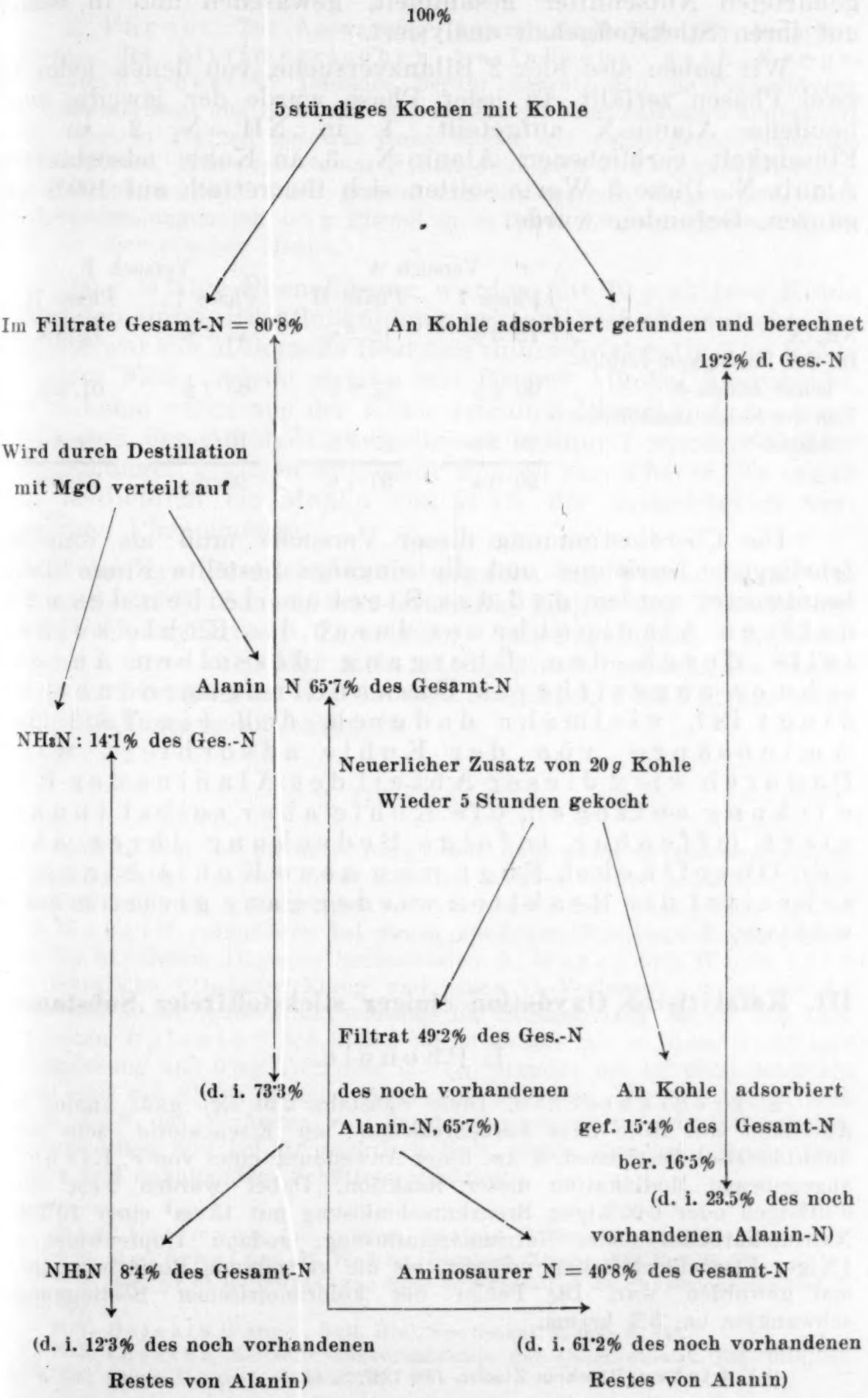
---

[10] Dabei mußte der in der Tierkohle von vornherein enthaltene Stickstoff in Rechnung gezogen werden. Derselbe wurde mit 0·2343% und 0·2344% ermittelt.

A. Gesamt-N des Alanins.



B. Gesamt-N des Alanins.



Der Versuch wurde so angesetzt, daß 2 *g* Alanin mit 40 *g* Carbo animalis Merck, 400 cm^3 Wasser 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht wurden. Sodann wurde die Kohle auf einem gehärteten Nutschfilter gesammelt, gewaschen und in bezug auf ihren Stickstoffgehalt analysiert.

Wir haben also hier 2 Bilanzversuche, von denen jeder in zwei Phasen zerfällt. In jeder Phase wurde der jeweilig vorhandene Alanin-N aufgeteilt: 1. in NH_3—N, 2. in der Flüssigkeit verbliebenen Alanin-N, 3. an Kohle adsorbierten Alanin-N. Diese 3 Werte sollten sich theoretisch auf 100% ergänzen. Gefunden wurde:

	Versuch A		Versuch B	
	Phase I	Phase II	Phase I	Phase II
NH_3-N	12·3%	12·5%	14·1%	12·3%
In der Flüssigkeit verbliebener Alanin-N	66·4%	61·9%	65·7%	61·2%
Von der Kohle adsorbierter Alanin-N	20·3%	22·7%	19·2%	23·5%
	99·0%	97·1%	99·0%	97·0%

Die Übereinstimmung dieser Versuche muß als eine befriedigende bezeichnet und die eingangs gestellte Frage dahin beantwortet werden, daß das Steckenbleiben des oxydativen Alaninabbaues durch die Kohle keinesfalls durch den Übergang derselben in ein schwer angreifbares Umwandlungsprodukt bedingt ist, vielmehr dadurch, daß ein Teil der Aminosäure von der Kohle adsorbiert wird. Dadurch wird dieser Anteil des Alanins der Einwirkung entzogen, die Kohle aber selbst inaktiviert (offenbar infolge Bedeckung ihrer aktiven Oberfläche). Fügt man neue Kohle hinzu, so schreitet die Reaktion wieder ganz gleichmäßig weiter.

III. Katalytische Oxydation einiger stickstofffreier Substanzen.

1. Phenole.

a) Brenzkatechin. Diese Substanz läßt sich ganz analog wie Adrenalin mit Hilfe ihrer Farbenreaktion mit Eisenchlorid sehr wohl kolorimetrisch bestimmen, u. zw. unter Anwendung einer von F. Lieben[11] angegebenen Modifikation dieser Reaktion. Dabei wurden 2 cm^3 einer 0·10%igen oder 0·05%igen Brenzkatechinlösung mit 15 cm^3 einer 10%igen Natriumkarbonat- oder Natriumazetatlösung, sodann tropfenweise mit 1%iger Eisenchloridlösung versetzt, bis die auftretende Rotfärbung maximal geworden war. Die Fehler der kolorimetrischen Bestimmungen schwankten um 3% herum.

[11] F. Lieben, Biochem Ztschr. *184*, 1927, S. 464.

Wurden nun 100 cm^3 ½%iger Brenzkatechinlösung mit 10 g aktiver Kohle 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, so wurde der Farbstoff vollkommen zerstört. Eine melaninartige Substanz konnte hinterher der Kohle durch Alkali nicht entzogen werden.

b) Phenol. Zur Auswertung unserer Phenollösungen bedienten wir uns des titrimetrischen Verfahrens nach Koppeschaar-Seubert[12]. Dasselbe beruht darauf, daß die Phenollösung mit Kaliumbromat und Kaliumbromid versetzt und mit Salzsäure angesäuert wird. Das in Freiheit gesetzte Brom bindet das vorhandene Phenol als Tribromphenol. Aus zugesetztem Kaliumjodid wird Jod entsprechend dem Bromüberschusse in Freiheit gesetzt und titrimetrisch ausgewertet. Drei Probebestimmungen mit 0·5 g Phenol in ½%iger Lösung ergaben 98, 98, 99% der theoretischen Menge.

100 g ½%ige Phenollösung wurden mit 10 g aktiver Kohle 2 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht und abgenutscht: Im Filtrate war die Millonsche Reaktion nunmehr negativ. Die Kohle auf dem Filter wurde sodann mit 200 cm^3 Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nahm aus der Kohle reichlich Phenol auf, das nach Abdunsten des Alkohols titrimetrisch bestimmt wurde. Weitere Auskochungen ergaben nur mehr Spuren von Phenol. Es ergab sich schließlich ein Manko von 51·5% der ursprünglich vorhandenen Phenolmenge.

2 weitere Parallelversuche ergaben ein Phenoldefizit von 47·2 und 49·1%. Sonach war etwa die Hälfte des Phenols der katalytisch-oxydativen Zersetzung anheimgefallen. Melaninbildung konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Die Kohle wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht; im Filtrate keine Melaninfällung beim Ansäuern.

2. Glukose.

Bereits Warburg hatte festgestellt, daß, wenn er Glukoselösungen im Thermostaten bei 40° kurze Zeit mit aktiver Kohle schüttelte, kein Sauerstoffverbrauch gasometrisch nachweisbar war. Auch Meyerhof und Weber[13] vermochten bei einem ähnlichen Vorgange Kohlehydrate nicht zu oxydieren. Dagegen beobachteten A. Meyer und Wurmser[14] eine merkliche CO_2-Entwicklung und einen O_2-Verbrauch, wenn sie 2 g Kohle und 50 cm^3 $n/100$ Glukoselösung 100 Stunden lang bei 39° mit Luft schüttelten. Bolcato[15] ließ kleine sterile Gefäße mit je 10 cm^3 2—3%iger Glukoselösung und 0·3 g Tierkohle 75—100 Stunden bei 40° ohne Schütteln stehen und sah kleine Mengen Milchsäure auftreten. Endlich beobachtete Vasatka[16] das Verhalten von Saccharose gegenüber Adsorptionskohle. Die Zerstörung war bei 20° praktisch Null, wurde aber bei höherer Temperatur und anhaltendem Schütteln merklich.

---

[12] Vgl. Vortmann, Anl. z. chem. Analyse, F. Deuticke 1891, S. 137.

[13] O. Meyerhof und H. Weber, Biochem. Ztschr. *135*, 1923, S. 558.

[14] A. Meyer et R. Wurmser, Ann. de physiol. et de Physicochemie biol. 2, 1926, S. 329.

[15] V. Bolcato (Parma), Boll. Biol. Speriment. 2, 1923, S. 884.

[16] J. Vasatka, Zeitschr. Zuckerindustrie der Czechoslowak. Republik, 52, 1927, S. 129; Chem. Centr. I, 1928, S. 1108.

Wir vermochten auch bei andauerndem Kochen mit aktiver Kohle keinerlei Zuckerzerstörung zu beobachten. Wir bedienten uns der Bertrandschen Zuckerbestimmungsmethode, die uns mit Traubenzucker („pro analysi Merck") in 3 Versuchen Ausbeuten von 98, 99 und 100% lieferte.

Die Adsorption des Zuckers an die Kohle war eine hochgradige. Aus 100 cm^3 1%iger Glukoselösung verschwanden zunächst nach 3- bzw. 5stündigem Kochen mit 5—20 g Kohle 84, 76, 89, 78%, nach 6stündigem Schütteln im Thermostaten bei 40° 81%. Die Gesamtmenge der vermißten Glukose fand sich aber in der Kohle und konnte derselben durch häufiges Auskochen (je 1½—2 Stunden) mit Wasser wieder entzogen werden.

Es fanden sich so nach einer Kochdauer der kohlenhaltigen Lösung:

	3 Stunden	5 Stunden	24 Stunden
	%	%	%
Im Kohlenfiltrate	14·0	30·0	40·1
In der 1. Auskochung	35·0	37·0	48·8
„ „ 2. „	22·5	19·0	11·4
„ „ 3. „	12·5	9·5	2·0
„ „ 4. „	6·8	5·5	Spuren
„ „ 5. „	3·3	3·0	—
„ „ 6. „	3·0	1·3	—
„ „ 7. „	Spuren	Spuren	—
	97·1%	105·3%	102·3%

Wir sehen uns also der Erscheinung gegenüber, daß bei kurz dauerndem Kochen mit Kohle mehr Zucker von der Kohle adsorbiert wird als bei lang andauerndem Kochen. Offenbar wird der erst adsorbierte Zucker später wieder abgegeben. Ob das geringe Zuckerplus, das in zwei der Versuche errechnet worden ist, auf das Auftreten geringer Mengen stärker reduzierender Umwandlungsprodukte oder aber auf Versuchsfehler zu beziehen sei, mag dahingestellt bleiben.

3. Dioxyazeton.

Es schien uns von Interesse, eine Triose, das Dioxyazeton, das vielfach als ein Produkt des intermediären Zuckerstoffwechsels angesehen wird, in den Kreis unserer Untersuchungen einzubeziehen. Wir verwendeten dasselbe in Gestalt des Handelspräparates „Oxanthin" der Höchster Farbwerke.

Es liegt eine Angabe von Boysen-Jensen[17] vor, derzufolge reines, kristallisiertes Dioxyazeton ebensowenig von Hefe wie von Tierkohle „vergoren" wird.

[17] Boysen-Jensen, Ber. d. botanischen Gesellsch. *26A*, S. 666.

Die Angaben über das Reduktionsvermögen des Dioxyazetons sind sehr spärlich und lauten widersprechend [18].

Wir mußten also das Reduktionsvermögen unseres Präparates nach Bertrand erst empirisch ermitteln.

Oxanthin	Reduziertes Kupfer	
mg	*mg*	*mg*
10	9	10
20	19	19
30	28	31
40	38	38
50	48	49
60	56	58
70	67	67
80	77	76
90	86	89
100	96	96

Also entspricht je einem Teile Oxanthin annähernd die Reduktion von einem Teil Kupfer.

100 cm^3 1%ige Oxanthinlösung wurden mit 10 *g* Kohle 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde abgenutscht und das Filter wiederholt ausgekocht. Es fanden sich:

	A	B
Im 1. Filtrate	41·5%	63·5%
In der 1. Auskochung	25·5	24·0
„ „ 2. „	7·6	8·5
„ „ 3. „	7·2	7·6
„ „ 4. „	3·0	3·5
„ „ 5. „	Spuren	Spuren
	84·8%	87·1%
Verlust	15·2	12·9
	100·0%	100·0%

Es konnte sonach eine immerhin außerhalb der Fehlergrenzen gelegene Zerstörung von Dioxyazeton durch die aktivierte Kohle bei Siedehitze festgestellt werden.

4. Milchsäure.

O. Meyerhof und H. Weber [19] vermochten keine Oxydation von Milchsäure am Kohlenmodell festzustellen. Ebensowenig war dies in den Versuchen von H. Wielandt und Wingler [20] bei der Brenztraubensäure der Fall. Dagegen sahen André Meyer und Wurmser [21] eine merkliche CO_2-Entwicklung und einen Sauerstoff-

[18] Piloty (Ber. D. ch. G. *30*, 1899, S. 3167) fand bei zwei Analysen, daß gleiche Mengen Glukose und Dioxyazeton unter gleichen Umständen annähernd gleich stark reduzieren. Campbell (Journ. of biol. Chem. *67*, S. 59) ermittelte das Reduktionsvermögen des Dioxyazetons nach Folin-Wu und fand dasselbe bei 6 Minuten Kochdauer höchstens 79% derjenigen der Glukose.

[19] l. c.

[20] H. Wielandt und A. Wingler, Liebigs Ann. *436*, 1924, S. 229.

[21] l. c.

verbrauch, wenn sie die Versuche auf 100 Stunden bei 39° ausgedehnt hatten.

Unsere Milchsäurebestimmungen wurden nach der Methode von Fürth-Charnass durchgeführt. Zwei Probebestimmungen mit 0·3 Lithiumlaktat (Kahlbaum) ergaben Ausbeuten von 92·0 bzw. 97·5%.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß je 100 cm^3 einer ½% igen Lithiumlaktatlösung 3—4 Stunden lang mit 10 g Kohle unter Rückfluß gekocht wurden; dann wurde abgenutscht und mit wenig Wasser nachgewaschen.

Es fanden sich in 3 Versuchen:

Direkt im Filtrate	62·4%	44·7%	61·3%
Durch Auskochen der Kohle	3·7	4·5	2·1
	66·1%	49·2%	63·4%
Verlust	33·9	50·8	36·6
	100·0%	100·0%	100·0%

Es war also zweifellos ein erheblicher Teil der Milchsäure bei unserem Vorgange einer katalytisch-oxydativen Zersetzung anheimgefallen.

5. β-Oxybuttersäure.

Schließlich wandten wir unsere Aufmerksamkeit der β-Oxybuttersäure als dem wichtigsten intermediären Produkte des Fettstoffwechsels zu.

Die Bestimmung derselben erfolgte nach der Methode von Van Slyke[22], wobei die Säure durch Kaliumbichromat zu Azeton oxydiert, dieses abdestilliert, mit Mercurisulfat gefällt und der Quecksilberniederschlag gewogen wird.

2 Probebestimmungen mit einem β-Oxybuttersäure-Präparate von E. de Haen ergaben Ausbeuten von 96·1 und 95·1%.

Wir stellten nun Versuche in der Art an, daß 100 cm^3 einer 0·472% igen β-Oxybutterlösung mit 10 g Kohle 3- bzw. 2 bzw. 1 Stunde unter Rückflußkühlung gekocht werden. Weitaus der größte Teil der Säure wurde zerstört und nur geringe Mengen konnten aus der Kohle zurückgewonnen werden. — Im ganzen:

Nach 3 Stunden kochen	95·8%
„ 2 „ „	94·1, 99·2%
„ 1 Stunde „	98·2%.

Wir müssen also eine geradezu überraschende Labilität der Säure feststellen.

---

[22] Van Slyke, Journ. of biol. Chem. *12*, 1917, S 455.

Wir versuchten nun, etwas über die bei der Zerstörung der β-Oxybuttersäure auftretenden Abbauprodukte zu erfahren.

Indem wir die Zerstörung der β-Oxybuttersäure in einem Milchsäuredestillationsapparate vornahmen, vermochten wir festzustellen, daß dabei kein Azetaldehyd auftritt.

Ebenso vermochten wir durch Anwendung einer Vorlage, wie sie bei der Azetonbestimmung nach Messinger üblich ist, zu zeigen, daß kein Azeton als Zersetzungsprodukt in Erscheinung tritt. Ebensowenig fand sich Oxalsäure.

Dagegen konnte die Entstehung einer mit Wasserdampf flüchtigen Säure festgestellt werden. Dieselbe wurde durch etwa vierstündige Wasserdampfdestillation übergetrieben, gegen Phenolphthalein als Indikator mit $n/10$ NaOH neutralisiert, sodann auf ein geringes Volumen eingeengt und mit $AgNO_3$ gefällt. Das ausfallende Silbersalz, anscheinend essigsaures Silber, wurde auf einem Goochtiegel gewogen. Unter der vorläufigen Annahme, daß es sich tatsächlich um Essigsäure handle und daß 1 Molekül derselben aus einem Molekül β-Oxybuttersäure entstehe, hatte die gefundene Menge Essigsäure etwa 30% der theoretischen Ausbeute betragen.

Bei weiteren Versuchen ähnlicher Art ergaben sich auf titrimetrischem Wege Ausbeuten von 15, 12 und 20% einer als Essigsäure berechneten, mit Wasserdampf flüchtigen Säure.

Da es sich aber tatsächlich um Essigsäure gehandelt haben dürfte, ergab sich folgendermaßen: Das Silbersalz wurde auf dem Goochtiegel gewogen, der Niederschlag im Ammoniak gelöst. Spuren metallischen Silbers auf dem Filter wurden mit Salpetersäure in Lösung gebracht. Es fanden sich so:

0·191 *g* Ag statt für essigsaures Silber berechnet 0·185 *g* Ag und
0·331 *g* Ag „ „ „ „ „ 0·321 *g* Ag.

6. Azeton.

Es wurden 100 cm^3 einer 1·45%igen Azetonlösung und 10 *g* Kohle 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Um Verluste an Azeton durch den Kühler hindurch zu vermeiden, wurden 2 lange Kühler hintereinander geschaltet und am Ende noch eine Vorlage eingeschaltet, wie sie bei der Azetonbestimmung nach Messinger üblich ist.

Es fanden sich so:

	Versuch I		Versuch II
Im Filtrate	0·1268 *g*	Azeton . . .	0·1243
In der 1. Kohlenauskochung . . .	0·2779 *g*	„ . . .	0·1114
„ „ 2. „ . . .	0·0343 *g*	„ . . .	0·0654
„ „ 3. „ . . .	Spuren	. . .	0·0211
„ „ 4. „ . . .	—	. . .	Spuren
„ „ Messinger-Vorlage . . .	0·0610 *g*	„ . . .	Spuren
	0·5000		0·3222
Es fehlen	64·2% des Azetons	. .	77·8%

Die Beobachtung, daß sowohl die β-Oxybuttersäure als auch (unerwarteterweise) das Azeton leicht einem oxydativen Abbau am Kohlenmodell unterliegen, scheint uns für die Frage des Fettabbaues im intermediären Stoffwechsel von besonderem Interesse zu sein. Die genauere Feststellung, wie dieser Abbau erfolgt, soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die Kohlenmodellversuche von Warburg, Meyerhof, Baur und Wunderly, Rideal und W. Mary Smith wurde eine Reihe physiologischer Substanzen in wässeriger Lösung der Einwirkung aktiver Kohle bei Siedehitze unterworfen.

2. Bei Aminosäuren konnten bis 70% ihres Stickstoffes als Ammonium-N abgespalten werden, wobei (Warburgs Anschauungen entsprechend) hochmolekulare Aminosäuren, wie Leuzin, Tyrosin, Phenylalanin, schneller angegriffen werden als solche mit niederem Molekulargewicht (wie Alanin).

3. Die Säureamidgruppe (z. B. des Azetamids, Benzamids, Asparagins) wurde im Gegensatz zur Aminogruppe von aktiver Kohle auch bei Siedehitze in keiner Weise angegriffen; es erfolgte also in diesem Falle keinerlei Hydrolyse.

4. Das gleiche gilt für die glyzylglyzinartigen Bindungen von Proteinen (Glutin, Wittepepton).

5. Der Stickstoff der Ringsysteme des Prolins und Histidins wurde nur sehr langsam angegriffen.

6. Wir fanden Zuckerkohle kaum weniger wirksam als eisenreiche Tierkohle. Von Warburgs Gesichtspunkte aus wäre dies wohl so zu deuten, daß die Eisenspuren, die auch in der Zuckerkohle enthalten sind, genügen, um einen optimalen katalytischen Effekt auszulösen. Durch Anreicherung der Zuckerkohle mit Kupfer, Mangan oder Vanadium wurde ihre Wirksamkeit vermindert.

7. Wir waren niemals imstande, die Gesamtheit einer Aminosäure völlig zu desaminieren. Stets blieb die Reaktion stecken. Sorgfältige Versuche über stufenweisen Abbau des Alanins haben dargetan, daß das Steckenbleiben der Reaktion nicht etwa durch den Übergang eines Teiles der Aminosäure in ein schwer angreifbares Umwandlungsprodukt bedingt ist, vielmehr dadurch, daß ein Teil der Aminosäure von der Kohle adsorbiert und der weiteren Einwirkung entzogen, die Kohle selbst aber (offenbar infolge Bedeckung eines Teiles ihrer aktiven Oberfläche) inaktiviert wird.

8. Phenole (Phenol, Benzkatechin) werden von der aktiven Kohle sehr schnell zerstört.

9. Glukose wurde nicht angegriffen, wohl aber war eine zerstörende Wirkung gegenüber Dioxyazeton und in noch höherem Grade gegenüber der Milchsäure nachgewiesen.

10. Überraschend ist die Schnelligkeit, mit der ein Abbauprodukt der resistenten hohen Fettsäuren, die β-Oxybuttersäure, angegriffen wurde. Auch das Azeton, das als ein Endprodukt des Stoffwechsels gilt, erwies sich als angreifbar.

11. Dasjenige, was nun den vorliegenden Versuchen ein allgemeineres physiologisches Interesse verleihen dürfte, scheint uns der Umstand zu sein, daß sie den Kreis der biologischen Anwendbarkeit des Warburgschen Modells wesentlich erweitern. Man wußte bisher, daß Häminkohle zwar Aminosäuren zu oxydieren vermag, daß sie aber weder Zucker noch aber hohe Fettsäuren angreift. Warburg hat sich nun so geholfen, daß er meinte, diese Stoffe würden nicht als solche, vielmehr erst durch Spaltungen und Kondensationen umgeformt, Angriffspunkte die Eisenkatalyse. Diese Vermutung findet nun durch unsere Versuche eine wesentliche experimentelle Stütze, insofern wir für zwei dem Zucker nahestehende Substanzen, das Dioxyazeton und die Milchsäure, ebenso wie für die vom Abbau hoher Fettsäuren herstammende β-Oxybuttersäure und das Azeton ihre Angreifbarkeit im Kohlenmodellversuche darzutun vermochten.

Zur Kenntnis der Pilzharze

Von

Norbert Fröschl und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Harze finden sich in reichlicher Menge zumeist nur in holzbewohnenden Pilzen, besonders in Polyporeen, vor, doch werden sie auch in erdbewohnenden Arten nicht selten angetroffen. In chemischer Hinsicht wurden sie bisher nicht viel beachtet und daher ist die einschlägige Literatur sehr beschränkt; die älteren Arbeiten (bis 1907) finden sich in Zellners Chemie der höheren Pilze zusammengestellt, von späteren Untersuchungen wären zu nennen: die Arbeit von Thoms und Vogelsang[1] über die Agaricinsäure, die Mitteilungen Zellners über Hypholoma fasciculare[2], Polyporus betulinus[3], Hydnum ferrugineum[4], Lenzites sepiaria[5], Panus stypticus[6] und Polyporus hispidus[7], endlich die Untersuchungen von Hartmann und Zellner[8] über Polyporus pinicola und von Fröschl und Zellner[9] über Calocera viscosa.

Wir haben in der letzten Zeit einige bisher wenig oder gar nicht bearbeitete Pilzharze einer orientierenden chemischen Untersuchung unterzogen und berichten im folgenden über die bisherigen Ergebnisse.

1. Lentinus squamosus Schroet. (syn. lepideus Fr.).

Das Pilzmaterial (1200 *g* lufttrocken) stammte aus Steiermark (Mürz- und Murtal), das Substrat war durchgängig Fichtenholz. Die Harzstoffe finden sich im Petroläther-, Äther- und Alkoholauszug. Der erstere ist seiner Menge nach gering und enthält im verseifbaren Anteil Fettsäuren sowie amorphe Harzsäuren, deren Trennung wegen der geringen Menge nicht versucht wurde; neben diesen findet sich eine braune, phlobaphenartige Substanz in sehr kleiner Quantität vor.

---

[1] Liebigs Ann. *357*, 1907, S. 145.
[2] Monatsh. Chem. *33*, 1912, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) *121*, 1912.
[3] Monatsh. Chem. *34*, 1913, S. 131, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *122*, 1913, S. 331.
[4] Monatsh. Chem. *36*, 1915, S. 615, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *124*, 1915, S. 615.
[5] Monatsh. Chem. *38*, 1917, S. 319, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *126*, 1917, S. 319.
[6] Monatsh. Chem. *38*, 1917, S. 325, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *126*, 1917, S. 325.
[7] Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *129*, 1920, S. 449.
[8] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 669.
[9] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 202, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 682.

Der Ätherauszug besteht ganz überwiegend aus Harzstoffen. Da die Masse mit indifferenten Lösungsmitteln sich nicht aufarbeiten ließ, wurde sie mit alkoholischem Kali verseift und das in Wasser aufgenommene Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt; dabei ergaben sich 3 Partien: a) ein in Äther löslicher, b) ein verseifter, in Wasser löslicher und c) ein in beiden Flüssigkeiten unlöslicher, gallertiger Anteil. Die Partie a) ergab einen gelben, kristallinischen Rückstand, der, wiederholt aus Alkohol und Essigester umgelöst, eine gut kristallisierende Substanz liefert, welche die Sterinreaktionen zeigt und bei 152 bis 154° schmilzt.

Analyse:

5·122 *mg* Substanz: 5·311 *mg* H_2O und 15·250 *mg* CO_2, daher H 11·60 C 81·19%.

Es handelt sich um das bei Pilzen weit verbreitete Ergosterin-Fungisteringemisch; es bildet natürlich keinen Bestandteil der Harze, sondern liegt bloß als Begleitstoff vor.

Die Partie b) wird mit Salzsäure zerlegt; die amorphe, aber gut filtrierbare Abscheidung wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; den bräunlichen Rückstand nimmt man mit Azeton auf, filtriert ungelöste braune Begleitstoffe ab, verdampft das Filtrat und nimmt mit Alkohol-Benzolgemisch auf; man kocht mit Tierkohle, filtriert und engt ein, wobei sich eine weiße, kristallinische Substanz abscheidet. Diese ist aber nicht saurer, sondern neutraler Natur, wurde nur durch die Seife in Lösung gehalten und ist identisch mit dem in der Partie c) gefundenen Körper. Die Hauptmenge des Substanzgemisches sind aber amorphe, saure Körper, die sich durch Äther in zwei Partien trennen lassen; die in Äther löslichen, in kleinerer Menge vorhandenen Säuren sind gelb gefärbt und werden aus alkoholischer Lösung durch Säuren flockig gefällt; die in Äther unlöslichen, in überwiegender Menge vorhandenen Säuren fallen beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung in gallertigem Zustande aus; sie sind mit den aus dem Alkoholextrakt des Pilzes gewonnenen Säuren wahrscheinlich identisch.

Die Partie c) wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sich die braune Farbe wesentlich aufhellt; dann kocht man nochmals anhaltend mit alkoholischer Lauge, um Harzsäuren zu entfernen, verdampft den Alkohol und nimmt mit Wasser auf; die Ausscheidung wird abfiltriert, mit warmem Wasser, verdünnter Salzsäure und zuletzt wieder mit reinem Wasser gewaschen, dann in siedendem Alkohol gelöst und anhaltend mit Tierkohle gekocht. Nach Beseitigung der letzteren wird die Lösung eingeengt, worauf sich beim Erkalten eine kristallinische Substanz ausscheidet. Sie wird aus Alkohol umgelöst und bildet äußerst feine, mikroskopische Nädelchen, die sich im Kapillar-

rohr bei 250° bräunen und bei 265° schmelzen. Die Liebermannsche Reaktion ergibt eine olivbraune Färbung. Der Stoff gehört augenscheinlich zur Gruppe der Resinole und soll als Lentinol bezeichnet werden.

Analyse:

3·335 *mg* Substanz: 3·165 *mg* H_2O und 9·538 *mg* CO_2, daher H 10·62, C 77·99%.

4·406 *mg* Substanz: 4·037 *mg* H_2O und 12·592 *mg* CO_2, somit H 10·25, C 77·94%.

Das in gebräuchlicher Weise hergestellte Azetylprodukt ist kristallinisch, in Äther, Essigester und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 227—228°. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine gelbe, später gelbrote Färbung.

Analyse:

3·780 *mg* Substanz: 3·480 *mg* H_2O und 10·091 *mg* CO_2, daher H 10·31, C 72·80%.

3·591 *mg* Substanz: 3·217 *mg* H_2O und 9·619 *mg* CO_2, daher H 10·03, C 73·05%.

Diese Analysenwerte würden sich den Formeln $C_{27}H_{44}O_3$ (H 10·57, C 77·88%) und $C_{27}H_{44}O_3(C_2H_2O)_3$ (H 9·22, C 73·06%) anschließen.

Der Alkoholextrakt des Pilzes, der die Hauptmenge der Harzstoffe enthält, wird zunächst durch Auskochen mit Wasser von anderen Stoffen befreit. Er bildet eine amorphe Masse, die in heißem Alkohol und Eisessig leicht, in Trichloräthylen schwer, in Petroläther, Äther, Benzol, Essigester und Azeton fast unlöslich ist. Die Harzstoffe fallen aus ihren Lösungen gallertig aus. Durch Chloroform läßt sich daraus eine wenig gefärbte Substanz extrahieren, die zunächst nicht kristallisiert, aber in ein kristallinisches Azetylprodukt übergeführt werden kann, das bei 227 bis 230° schmilzt und mit dem oben beschriebenen Azetyllentinol identisch ist. Die Rückverseifung ergibt Lentinol vom F. P. 265°. Die Hauptmenge des in Alkohol löslichen Rohharzes wurde mit alkoholischem Kali verseift. Der allergrößte Teil geht in wässerige Lösung. Nach Beseitigung kleiner Mengen amorpher unverseifbarer Körper zerlegt man die Harzseife mit verdünnter Säure, wobei sich die Harzsäuren als gallertartig-amorphe Masse ausscheiden, die sich aber durch Filtrieren und Absaugen von der Lösung teilweise trennen läßt. Die Harzsäuren sind in heißem Alkohol, Essigester und Eisessig leicht, in Äther und Benzol wenig löslich. Durch Wiederlösen in Lauge, Fällung mit Salzsäure, Auflösen der gut filtrierbaren Gallerte in Alkohol oder Essigester-Alkoholmischung und Behandlung mit Tierkohle kann die Substanz schließlich als fast farbloses Gel erhalten werden, das auf Glasplatten im Vakuum zu einer harten, glasigen Masse eintrocknet und zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt. Die

Liebermannsche Reaktion gibt eine rotgelbe Färbung. Die Substanz löst sich in starker wässeriger Lauge in der Kälte schwer, leichter in verdünnter beim Erwärmen, ferner in Soda- und Ammoniaklösungen zu schäumenden, opalisierenden Flüssigkeiten. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Bleiazetat, nicht aber durch Barium-, Kalzium- und Magnesiumazetat gefällt. Obwohl die Einheitlichkeit der Substanz nicht feststeht, wurde sie zur Orientierung doch analysiert.

Analyse:

3·871 *mg* Substanz: 3·042 *mg* H_2O und 9·820 *mg* CO_2, daher H 8·79, C 69·18%.

5·955 *mg* Substanz: 15·090 *mg* CO_2, die H-Bestimmung ging verloren; somit C 69·10%.

Ein etwaiger Aschengehalt der Substanz läßt sich durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure leicht beseitigen.

2. Hypholoma fasciculare Huds.

Das Harz dieses Pilzes war schon früher einmal von Zellner (l. c.) isoliert worden. Das Pilzmaterial stammte aus Steiermark und wog lufttrocken 1500 *g*; das Substrat war durchgängig Fichtenholz, doch ist die Art durchaus nicht an dieses Substrat gebunden.

Das Harz ist in Äther löslich, braungelb, bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber nicht spröde und schmilzt auf dem Wasserbade. Wird es verseift, das Reaktionsprodukt in Wasser aufgenommen und mit viel Äther ausgeschüttelt, so erhält man: a) einen in Äther löslichen, b) einen in Wasser löslichen und c) einen in beiden Flüssigkeiten unlöslichen Anteil.

Die Partie a) ist ihrer Menge nach gering und stellt eine amorphe, weißliche Substanz dar, die sich aus Essigester umfällen läßt und schließlich ein weißes Pulver vom F. P. 173° bildet. Die Liebermannsche Reaktion ist bräunlich.

Analyse:

6·617 *mg* Substanz: 5·589 *mg* H_2O, 16·324 *mg* CO_2, daher H 9·38, C 67·28%.

Die im Anteil b) enthaltenen Säuren wurden mittels verdünnter Salzsäure ausgefällt; sie bilden eine amorphe, braune Masse. Behandelt man diese mit Benzol oder Essigester, so gehen bräunliche, salbenartige Harzsäuren in Lösung, die eine braune Cholestolreaktion zeigen; die Hauptmenge der sauren Produkte bleibt aber unlöslich als graubraunes Pulver von phlobaphenartigem Charakter zurück, das keine Cholestolreaktion, hingegen eine Braunfärbung mit Eisenchlorid zeigt. Von wasserlöslichen Säuren ließ sich nur Buttersäure in sehr kleiner Menge (durch den Geruch der Säure und ihres Äthylesters) nachweisen.

Der Anteil c) bildet die Hauptmenge des Harzes; er ist amorph und indifferenter Natur. Dies ist auffallend, weil die Verseifungszahl des Harzes hoch ist (192); möglicherweise findet bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge eine Abspaltung von Karboxylgruppen statt. Die Substanz bildet zunächst eine gelbliche Masse, die in Äther sehr wenig, leichter in Azeton, Benzol und Essigester, am besten in heißem Alkohol und Eisessig löslich ist, auch wenn diese Lösungsmittel 30—40% Wasser enthalten. Heiße Azeton- oder Benzollösungen bilden beim Erkalten durchsichtige Gallerten. Aus wässerigem Alkohol oder Eisessig fallen beim Erkalten gallertige oder faserige, klumpige Massen aus, die sich bis zu einem gewissen Grade absaugen lassen, wodurch bei Wiederholung des Verfahrens eine allmähliche Reinigung erzielt werden kann. Verwendung von Tierkohle ist empfehlenswert. Schließlich bildet der Körper eine farblose Gallerte, die auf Glasplatten im Vakuum glasig eintrocknet und zerrieben ein weißes Pulver bildet. F. P. 148—150°. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine starke, bleibende Rotbraunfärbung.

Analyse:

5·421 *mg* Substanz: 4·823 *mg* H_2O und 13·135 *mg* CO_2, daher H 9·96, C 66·08%.

3·318 *mg* Substanz: 3·046 *mg* H_2O und 8·098 *mg* CO_2, daher H 10·27, C 66·56%.

3. Polyporus confluens Fr.

Das Material war im Waldviertel gesammelt worden, seine Menge betrug 700 *g* (lufttrocken). Das Substrat waren Fichtenwurzeln. Das Harz, das Zellner schon einmal in Händen gehabt hatte [10], ist in Petroläther vollkommen löslich, tief rotbraun, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich weich und in gelinder Wärme schmelzbar. Die Verseifungszahl, nach der bei Fetten üblichen Methode bestimmt, war seinerzeit ziemlich niedrig gefunden worden, doch ergab sich jetzt, daß bei andauerndem Kochen mit starker alkoholischer Lauge der größte Teil des Rohharzes, das natürlich auch Fette enthält, verseifbar ist. Aus dem unverseift gebliebenen Anteil läßt sich, wie bereits früher angegeben, das Egosterin-Fungisteringemisch ohne Schwierigkeit abscheiden (F. P. 150—153°), der Rest sind braune, amorphe Substanzen. Die Harzsäuren, die auch noch Fettsäuren enthalten, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber nicht spröde, sondern äußerst zäh, intensiv rotgelb gefärbt und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Liebermannsche Reaktion ergab eine olivbraune Färbung. Die Säuren sind in starker Lauge schwer, hingegen in verdünnter beim Erwärmen leicht löslich; Soda und Ammoniak lösen nur teilweise. Weder

[10] Monatsh. Chem. *28*, 1907, bzw. Sitz. Ak. Wiss. Wien (II b) *116*, 1907.

durch verschiedene Lösungsmittel noch durch fraktionierte Bleifällung noch durch Veresterung, Azetylierung und durch die Kalischmelze gelang es bisher, zu irgendwelchen charakterisierbaren Substanzen zu gelangen.

4. Polyporus pinicola Fr. (syn. Placodes ungulatus Schff.).

Dieser Pilz, der ungemein reich an Harzstoffen ist, war Gegenstand einer vor kurzer Zeit veröffentlichten Untersuchung von Hartmann und Zellner (l. c.), in welcher jedoch auf die Harzsäuren nicht näher eingegangen worden war. Da sich jedoch von diesen eine erhebliche Quantität ergeben hatte und ihre Beschaffenheit die Gewinnung individualisierter Stoffe nicht unmöglich erscheinen ließ, verarbeiteten wir das Material in folgender Weise: die feinpulverige, lichtbräunliche Substanz wurde im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert; der nach einstündiger, rascher Extraktion in Lösung gegangene Anteil wurde beseitigt, da er noch merkliche Mengen von Fettsäuren enthielt; sodann setzte man die Extraktion bis zur Erschöpfung fort, eine Operation, die mehrere Wochen in Anspruch nahm; währenddessen schieden sich im Extrakt fast farblose, harte Krusten ab, die schließlich mit Essigester, in dem sie verhältnismäßig leicht löslich sind, aufgenommen und daraus unter Tierkohlenzusatz umkristallisiert wurden; nach sechsmaligem Umlösen aus Alkohol und zuletzt aus Essigester erhielt man die Substanz rein und von konstanten Schmelzpunkt; sie sintert bei raschem Erhitzen im Kapillarrohr unter schwacher Verfärbung bei 198° und ist bei 208·5° klar geschmolzen. Sie bildet feine, zu Sphäriten vereinigte Nadeln, ist in Petroläther äußerst schwer, leichter in Benzol und Äther, ziemlich gut in Essigester, Holzgeist und Alkohol löslich. Die Liebermannsche Reaktion ergibt zunächst eine Purpurfärbung, die im Verlaufe einiger Stunden über braune und olivfarbige Töne in ein bleibendes Rot übergeht. Die Hesse-Salkowskische Reaktion bleibt aus, die Moleschottsche ergibt nur eine schwache gelbrote Färbung, die Machsche Probe liefert eine deutliche Rotfärbung. Der Säurecharakter der Substanz geht aus ihrer Löslichkeit in wässeriger Lauge und in konzentriertem Ammoniak hervor. Sie soll als α-Pinicolsäure bezeichnet werden.

Analyse:

3·398 *mg* Substanz: 3·280 *mg* H_2O, 9·760 *mg* CO_2, somit H 10·80, C 78·33%.

Drehungsvermögen:

0·800 *g* Substanz, in 100 cm^3 Alkohol gelöst, drehen im 2-*dm*-Rohr 0·571 Kreisgrade nach rechts, daher $[\alpha]_D^{20} = +35·7°$.

Die mit Petroläther erschöpften Rohharzsäuren wurden nun mit Benzol extrahiert, eine Prozedur, die in einigen Tagen beendet war. Aus dem dunklen Extrakt fiel nach dem Einengen eine

braunschwarze, gallertig-flockige Substanz aus, die sich aber durch Umkristallisieren aus Alkohol und Essigester (unter Tierkohlezusatz) leicht reinigen ließ und schließlich in Gestalt farbloser, nadelartiger, allerdings nicht gut ausgebildeter Kristalle erhalten wurde. Im Kapillarrohr rasch erhitzt, sintert die Substanz unter Braunfärbung bei 265° und schmilzt bei 271°. In Petroläther ist sie vollkommen unlöslich, in Benzol, Äther, Essigester und Alkohol nur wenig und viel schwerer als die oben beschriebene Säure löslich. Die Liebermannsche Reaktion gibt eine Grünfärbung, die rasch über schmutzigbraune Töne in ein bleibendes Olivbraun übergeht. Die anderen Farbenreaktionen sind nicht charakteristisch; die Hesse-Salkowskische Reaktion liefert eine hellgelbe, die Moleschottsche eine gelbbraune, die Machsche eine dunkelbraune Färbung. Die Substanz hat sauren Charakter und soll β-Pinicolsäure genannt werden.

Analyse:

3·723 *mg* Substanz: 3·605 *mg* H_2O, 10·716 *mg* CO_2, daher H 10·83, C 78·50%.

Drehungsvermögen:

0·592 *g* Substanz, in 100 cm^3 Alkohol gelöst, drehte im 2-*dm*-Rohr bei 20° 0·277 Kreisgrade nach rechts, daher $[\alpha]_D^{20} = +23·4°$. Die beiden Harzsäuren sind isomer und entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{30}O_2$ (H 10·42, C 78·55%).

Nach den erwähnten Extraktionen bleibt ungefähr der zehnte Teil der Rohharzsäuren als braune, amorphe Masse ungelöst, aus der sich traktable Körper nicht mehr gewinnen lassen. Bei dem Versuche, durch Destillation im Hochvakuum charakterisierbare Substanzen zu erhalten, trat bei etwa 150° unter Gasentwicklung tiefgreifende Zersetzung ein. Agaracinsäure, deren Anwesenheit wir vermutet hatten, konnte nicht gefunden werden.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

18. Die Einwirkung auf Azetyl- und Benzoylchlorid

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

A. Versuchsanordnung.

Bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen wurden je etwa 80 cm^3 Benzoylchlorid bzw. 105 bis 110 cm^3 Azetylchlorid oder seiner Lösungen in Benzol oder Toluol in gedämpften, mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm^3 Inhalt in der Kasse der Radiumkammer des Wiener Radiuminstitutes der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 ausgesetzt. Letzteres hatte im Jahre 1911 in 392·8 mg Radiumbariumchlorid 110·4 mg Radiummetall — bezogen nach der γ-Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard — enthalten.

Das Präparat war in ein Glasgefäß eingeschlossen, das in eine in die zu bestrahlende Flüssigkeit tauchende Eprouvette eingeschmolzen war. In der Kasse befand sich gleichzeitig kein anderes Präparat von vergleichbarer Stärke. In derselben Kammer, außerhalb der Kasse, ebenfalls vor Licht geschützt, wurden 80—100 cm^3 des gleichen Säurechlorids bzw. seiner Lösungen in ähnlichen Erlenmeyerkolben als Blindversuche gleich lang aufbewahrt.

Wie bei den früheren Untersuchungen wird wieder mit m die Zahl der in der Sekunde veränderten Molekeln der bestrahlten Flüssigkeit bezeichnet, wo aber auch in der nicht bestrahlten Flüssigkeit solche vorhanden waren, die Differenz gegen diese.

Die Zahl der Ionenpaare, die von dem in der Lösung absorbierten Anteil der β- und der γ-Strahlung pro Sekunde im Dampf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt worden wären, findet sich unter n angegeben. Bei der Berechnung der n wurde wie früher vorausgesetzt, daß unter den Versuchsbedingungen ein Viertel der von RaC ausgehenden primären β-Strahlen in die Flüssigkeit gelangen konnte. Ferner wurde die spezifische Ionisation der β- und der γ-Strahlen ebenso groß wie die der α-Strahlen angenommen und für den Dampf von Azetylchlorid ebenso groß wie für den von Äthylalkohol, nämlich 1·23, für den von Toluol und Benzoylchlorid ebenso groß wie für den von

Benzol, also 1·29. Die spezifische Ionisation für die Lösungen wurde nach der Mischungsregel berechnet. Die Absorption der γ-Strahlen ist der Dichte der bestrahlten Schicht proportional gesetzt. Entsprechend der Vergrößerung des Reaktionsraumes von rund 100 cm^3 bei den früheren auf rund 110 cm^3 bei den hier mitgeteilten Versuchen mit Azetylchlorid und seinen Lösungen wurden die so errechneten Werte von n noch um 3% erhöht, bei dem Versuche mit Benzoylchlorid dagegen um 7% verkleinert, da hier nur 80 cm^3 bestrahlt wurden.

B. Die Einwirkung auf Azetylchlorid.

I. Ohne Zusätze.

Aus 300 g Azetylchlorid „Kahlbaum zur Analyse" wurden durch dreimalige unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführte fraktionierte Destillation 240 g Mittelfraktion erhalten, von der 115 g durch 1992 Stunden bei 4—10° bestrahlt wurden.

Ein Einfluß der Bestrahlung auf das spezifische Gewicht ließ sich nicht erkennen, denn das bestrahlte Azetylchlorid zeigte $d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}09545$, 1·09559, im Mittel daher 1·09552, das nicht bestrahlte $d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}09549$, 1·09558, 1·09559, im Mittel also 1·09555.

Das spezifische Leitvermögen bei 25° ($\varkappa_{25^0}$) wurde beim bestrahlten Azetylchlorid zu $1{\cdot}54 \,.\, 10 \,.\, 10^{-5}$, bei dem des Blindversuches dagegen nur zu $0{\cdot}166 \,.\, 10^{-5}$ rez. Ohm gefunden. Es hat sich somit durch die Bestrahlung nahezu verzehnfacht.

Sowohl das bestrahlte Azetylchlorid als auch jenes des Blindversuches wurden im gleichen Kolben fraktioniert. Von ersterem ergaben 65·1 g: 6·4 g Vorlauf, 49·9 g Hauptfraktion, 6·1 g Destillationsrückstand, somit 2·7 g Verlust; vom Azetylchlorid des Blindversuches ergaben 78·0 g: 2·1 g Vorlauf, 63·6 g Hauptfraktion, 10·1 g Rückstand, also 2·2 g Verlust.

Für die Hauptfraktion des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Azetylchlorids wurden $d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}09620$ bzw. 1·09611 [1] gefunden, also kein die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigender Unterschied, wohl aber in beiden Fällen eine Zunahme der Dichte gegenüber der vor der Destillation ermittelten.

---

[1] Thorpe (Soc. 37, 188) findet $d\,\frac{0^0}{4^0} = 1{\cdot}13773$, Walden (Z. physikal. Chem. 55, 222) ebenfalls für $d\,\frac{0^0}{4^0} = 1{\cdot}1358$, Brühl (A. 203, 11) $d\,\frac{20^0}{4^0} = 1{\cdot}1051$, woraus sich hinlänglich mit obigen Werten übereinstimmend $d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}0969$ bzw. 1·0974 extrapolieren läßt.

Für den Destillationsrückstand des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Azetylchlorids wurde $\varkappa_{25^0}$ $5{\cdot}00 \,.\, 10^{-5}$ bzw. $0{\cdot}974 \,.\, 10^{-5}$ rez. Ohm gefunden. Ersteres war somit rund dreimal, letzteres rund sechsmal größer als das des gesamten nicht destillierten Azetylchlorids. Dementsprechend wurde das spezifische Leitvermögen der Hauptfraktion des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Azetylchlorids nur zu $\varkappa_{25^0} = 10{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$ bzw. $7{\cdot}75 \,.\, 10^{-7}$ rez. Ohm gefunden. Die bei der Bestrahlung entstandenen, das Leitvermögen erhöhenden Verbindungen waren daher fast vollständig im Vorlauf und im Destillationsrückstand enthalten, so daß die Hauptfraktionen beider Destillate nahezu das gleiche, mit dem in der Literatur für reines Azetylchlorid angegebenen [2] übereinstimmende spezifische Leitvermögen zeigten.

Es wurde nun versucht, aus der bei der Bestrahlung eingetretenen Erhöhung des Leitvermögens Rückschlüsse auf die Natur und Menge der bei der Bestrahlung entstandenen Produkte zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurde die Hauptfraktion des Destillates des nicht bestrahlten Azetylchlorids mit so viel Wasser versetzt, daß im Liter je 0·232 bzw. je 2·50 Mole Salz- und Essigsäure entstehen mußten. Dadurch stieg $\varkappa_{25^0}$ von $7{\cdot}75 \,.\, 10^{-7}$ auf $10{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ bzw. $87{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ rez. Ohm. Zusatz von so viel Wasser zur Hauptfraktion des destillierten, bestrahlten Azetylchlorids, daß im Liter je 4·16 Mole Salz- und Essigsäure entstehen mußten, erhöhte dessen spezifisches Leitvermögen von $10{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$ auf $100{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ rez. Ohm. Letzterer Wert bleibt noch immer erheblich unter dem für das bestrahlte, nicht destillierte Azetylchlorid gefundenen $\varkappa_{25^0} = 154 \,.\, 10^{-7}$. Trotzdem hatte letzteres, wie erwähnt, eine mit der des nicht bestrahlten Azetylchlorids praktisch identische relative Dichte gezeigt $\left(d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}09552 \text{ gegen } 1{\cdot}09555\right)$, während die des obigen mit Wasser versetzten Azetylchlorids, dessen $\varkappa_{25^0} = 100{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ betragen hatte, auf $d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}08083$ gesunken war.

Die beobachtete Leitfähigkeitserhöhung kann somit jedenfalls nicht durch Bildung von Salz- und Essigsäure allein erklärt werden, abgesehen davon, daß das zur Erzeugung dieser beiden Säuren nötige Wasser ja nur aus Azetylchlorid selbst entstanden sein könnte. Man wird also wohl eine weitgehende Zersetzung des letzteren in Äthylen, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd annehmen müssen, ähnlich der nach Ioist und Löb [3] durch den elektrischen Strom bewirkten.

Vernachlässigt man bei obigen durch Wasserzusatz erhaltenen Lösungen die durch die Essigsäure neben der durch die Salzsäure bewirkten Erhöhung des spezifischen Leitvermögens und nimmt an, daß diese Erhöhung ausschließlich durch Bildung von Chlorwasserstoff zu erklären ist, so müßten sich

---

[2] Walden (Z. physikal. Chem. *46*, [1903], S. 138) gibt $\varkappa_{25^0} = 9{\cdot}53 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm an.
[3] Z. Elektrochem. *11*, S. 941.

davon in den bestrahlten 115 g um 0·66 bzw. 0·45 Mole mehr als beim Blindversuch gebildet haben[4]. Da aber ein Mol Chlorwasserstoff die Zersetzung von einem Mol Azetylchlorid voraussetzt, müßten von letzterem ebensoviel mehr Mole zersetzt worden sein. Demnach wäre $m = 5{\cdot}6 \,.\, 10^{16}$ bzw. $3{\cdot}8 \,.\, 10^{16}$ Molekeln, und da $n = 5{\cdot}10^{13}$ ist, würde sich $\frac{m}{n} = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{3}$ bzw. $0{\cdot}8 \,.\, 10^{3}$ ergeben, also rund 1000mal größer als bei den meisten bisher unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung untersuchten Reaktionen.

Dies scheint dafür zu sprechen, daß die Erhöhung des Leitvermögens einen anderen Grund hat, wobei es aber schwer ist, sich eine Substanz vorzustellen, die pro Mol eine viel stärkere Erhöhung als Chlorwasserstoff hervorrufen würde. Oder man müßte annehmen, daß letzterer sowie die anderen das Leitvermögen erhöhenden Stoffe in einer Kettenreaktion gebildet werden.

Nach dem Abdestillieren auf dem Wasserbade hinterließen 5·4 g bzw. 9·4 g vom Destillationsrückstand der bestrahlten bzw. der nicht bestrahlten Lösung 0·0137 g bzw. 0·0033 g. Der erstere Rückstand bestand aus hygroskopischen feinen Nädelchen und zum weitaus größten Teil aus einer gelben Schmiere; letztere stellte den alleinigen Bestandteil des Rückstandes der nicht bestrahlten Lösung dar.

Für die bestrahlten 115 g hätte der Abdampfrückstand

$$0{\cdot}0137 . \frac{6{\cdot}1}{5{\cdot}4} \cdot \frac{115}{65{\cdot}1} = 0{\cdot}0273\, g$$

betragen, für die gleiche Menge des nicht bestrahlten Azetylchlorids 0·0052 g. Die Differenz ist also 0·0221 g.

Wären nun diese 0·0221 g ohne gleichzeitige Bildung flüchtiger Produkte aus Azetylchlorid entstanden, so wären dazu von letzterem $2{\cdot}82 \,.\, 10^{-4}$ Grammolekeln erforderlich gewesen. Demnach wäre $m = 2{\cdot}38 \,.\, 10^{13}$ und $\frac{m}{n} = 0{\cdot}5$. Diese Zahl, der freilich nur die untere Grenze der unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung zersetzten Molekeln zugrunde liegt, ist also wieder von der Größenordnung Eins wie bei weitaus den meisten der bisher untersuchen Reaktionen.

II. Mit Zusatz von Benzol.

Um zu sehen, ob unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung Azetylchlorid auf Benzol etwa unter Bildung von Azetophenon einwirken könnte, wie dies bekanntlich nach

[4] Je nachdem, ob man das spezifische Leitvermögen der durch Wasserzusatz zur Hauptfraktion des bestrahlten oder des nicht bestrahlten Azetylchlorids erhaltenen Lösung der Rechnung zugrunde legt.

der Friedel-Craftsschen Synthese bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid der Fall ist, wurden 100 *g* einer Lösung in 33 *g* wie oben beschrieben gewonnenem Azetylchlorid in 127 *g* aus dem reinsten Kahlbaumschen Präparate durch Destillation über Natrium erhaltenem Benzol durch 2350 Stunden bei 4—10° bestrahlt [5].

Danach zeigte die bestrahlte Lösung ein entschieden höheres spezifisches Gewicht als die nicht bestrahlte. Denn für erstere wurde $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}90930$, 0·90923, 0·90931, im Mittel also 0·90928 gefunden, für die nicht bestrahlte 0·90820, 0·90838, im Mittel daher 0·90829.

Dagegen konnte kein Unterschied im spezifischen Leitvermögen bei 25° beobachtet werden. Dieses war bei beiden Lösungen kleiner als $2{\cdot}10^{-7}$ rez. Ohm.

Nach 8stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur im Exsikkator über Chlorkalzium hinterließen 13·4 *g* der bestrahlten bzw. 8·01 *g* der nicht bestrahlten Lösung 0·0046 *g* bzw. 0·0005 *g*.

Im gleichen 50-cm^3-Kolben wurden hintereinander 34·8 *g* der nicht bestrahlten und 36·5 *g* der bestrahlten Lösung destilliert. Der bis 81° nicht übergegangene Rückstand betrug im ersteren Falle 0·83 *g*, im letzteren 1·37 *g*. Er war in beiden Fällen schwach gelb gefärbt und hinterließ nach 13stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im Exsikkator über Chlorkalzium 0·0031 *g* bzw. 0·0206 *g*.

Auf die bestrahlten 100 *g* bezogen, betrugen somit die Rückstände im ersteren Falle 0·0343 *g* und 0·0062 *g*, die Differenz also 0·0281 *g*, im letzteren Falle 0·0089 *g* bzw. 0·0564 *g*, die Differenz somit 0·0475 *g*. Unter der gleichen Annahme wie früher ist somit $m = 2{\cdot}6\,.\,10^{13}$ bzw. $4{\cdot}3\,.\,10^{13}$, und da $n = 4{\cdot}6\,.\,10^{13}$, so folgt für $\frac{m}{n} = 0{\cdot}6$ bzw. 0·9 [6].

Wäre aber der Rückstand aus der gleichen Anzahl Azetylchlorid- und Benzolmolekeln entstanden und bedürfte es dazu nur der Einwirkung der Radiumstrahlen auf die ersteren, so wäre m nur etwa halb so groß, die $\frac{m}{n}$ würden aber auch dann noch von der Größenordnung Eins bleiben. Dabei ist wieder zu berücksichtigen, daß die m sicher nur Minimalwerte darstellen.

Bildung von Azetophenon ließ sich jedenfalls nicht nachweisen.

---

[5] Bei einer aus 112 *g* Azetylchlorid und 108 *g* Benzol bereiteten Lösung zeigte nach 4080 Stunden zwar nicht die bestrahlte, wohl aber die nicht bestrahlte Lösung auffallenderweise Bildung von zwei Schichten. Dieser Versuch wurde daher verworfen.

[6] Bei einem weiteren Versuche hinterließen 21·3 *g* der bestrahlten bzw. 20·3 *g* der nicht bestrahlten Lösung nach 5- und 14- bzw. 3- und 12stündigem Evakuieren 0·0076 *g* und 0·0046 *g* bzw. 0·0022 *g* und 0·0016 *g* entsprechend $\frac{m}{n} = 0{\cdot}5$ und 0·3.

III. Mit Zusatz von Toluol.

Da der Versuch mit Benzol, was das Entstehen von Azetophenon anbelangt, negativ ausgefallen war, mußte noch geprüft werden, ob nicht unter den Versuchsbedingungen das Azetylchlorid mit dem Wasserstoff einer Seitenkette eines Benzolderivats reagieren könnte. Es wurden daher 100 *g* einer Lösung von einem Gewichtsteil Azetylchlorid, das wie oben beschrieben gewonnen worden war, in vier Gewichtsteilen Toluol — gewonnen als Mittelfraktion (160 *g*) aus (250 *g*) Kahlbaumschem Toluol „für analytische Zwecke" — durch 2640 Stunden bei 2 bis 7° bestrahlt.

Das spezifische Gewicht der bestrahlten Lösung war $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}90037$ und 0·90029, im Mittel also 0·90033, das der nicht bestrahlten $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}89892$ und 0·89877, im Mittel 0·89885, während die Lösung vor Beginn der Bestrahlung $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}90028$ gezeigt hatte. Mit letzterer verglichen hatte also das spezifische Gewicht der bestrahlten Lösung nur eine innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegende Erhöhung erfahren, während die Erniedrigung bei der nicht bestrahlten Lösung gegenüber dem Anfangswert sehr auffallend ist, da sie jedenfalls die Versuchsfehler übersteigt.

Eine kleine Erhöhung der Dichte bei der Bestrahlung war zu erwarten. Denn vor etwa zehn Jahren[7] konnte eine solche nach fast zweijähriger Bestrahlung von reinem Toluol in der gleichen Versuchsanordnung mit einem nahezu gleich starken Präparate von $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}85954$ auf $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}85994$ beobachtet werden, während der Wert für die nicht bestrahlte Lösung mit $d\,\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}85958$ praktisch unverändert geblieben war. Danach wäre im vorliegenden Falle für die zu vier Fünfteln aus Toluol bestehende Lösung nach der mehr als sechsmal kürzeren Bestrahlungszeit mit einem allerdings um etwa ein Drittel stärkeren Präparat eine Erhöhung der Dichte um sieben Einheiten der letzten Stelle zu erwarten gewesen, womit die tatsächlich im Mittel gegenüber dem vor der Bestrahlung gemessenen Werte beobachtete Erhöhung von fünf Einheiten der letzten Stelle zufällig fast genau übereinstimmt. Die starke Erniedrigung bei der Blindversuchslösung bleibt aber unaufgeklärt.

Je 22·6 *g* der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösung hinterließen nach 14- bzw. 23- und 8- bzw. 11stündigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im Exsikkator über Chlorkalzium 0·0209 *g* bzw. 0·0094 *g* und 0·0041 *g* bzw. 0·0010 *g* einer

[7] Wien. Akad. Ber. *128*, IIa, 1919, S. 831: Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 119.

gelbbraunen Schmiere; die von der bestrahlten Lösung herrührende rötete feuchtes Lackmuspapier, auch fanden sich darin einige farblose, 1—3 *mm* lange Nädelchen, die höchstens 1% vom Gewicht des Rückstandes ausmachten und daher nicht näher bestimmbar waren [8].

Unter den gleichen Annahmen wie früher berechnet sich daraus $m = 6{\cdot}0 \,.\, 10^{13}$ bzw. $3{\cdot}0 \,.\, 10^{13}$, und da $n = 4{\cdot}7 \,.\, 10^{13}$, ergibt sich für $\frac{m}{n} = 1{\cdot}3$ bzw. 0·6.

Nun hinterläßt, wie seinerzeit [9] gezeigt werden konnte, bestrahltes Toluol einen größeren Abdampfrückstand als nicht bestrahltes. Es wurden damals 100 $cm^3 = 86$ *g* Toluol in der gleichen Versuchsanordnung durch 16.344 Stunden mit dem Präparat „Kopf", das 1911 80·5 *mg* Radiummetall in 118·7 *mg* Radiumbariumchlorid — bezogen nach der γ-Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard — enthalten hatte, bestrahlt. Danach hinterließen je 65·5 *g* der bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Lösung 0·0713 *g* bzw. 0·0021 *g* Rückstand nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur. Es beträgt somit die auf die bestrahlten 86 *g* bezogene Differenz 0·0909 *g*. Daraus folgt unter den früheren Annahmen $m = 1{\cdot}0 \,.\, 10^{13}$, und da hier $n = 3{\cdot}3 \,.\, 10^{13}$ beträgt, so findet man für $\frac{m}{n} = 0{\cdot}3$.

Der zwei- bis viermal so große Wert, der nunmehr gefunden wird, ist somit auf die Anwesenheit des Azetylchlorids zurückzuführen. Eine Reaktion des letzteren mit Toluol, die zur Bildung von Phenylazeton geführt hätte, ließ sich indessen nicht nachweisen.

C. Bestrahlung von Benzoylchlorid.

Von der bei 194·5—196° (im Dampf) bei 746 *mm* Druck übergegangenen Hauptfraktion von Kahlbaumschem Benzoylchlorid [10] wurden 100 *g* durch 5567 Stunden bei 2—12° bestrahlt. Danach war es gelbstichig geworden und hatte hauptsächlich an den nicht von der Flüssigkeit bedeckten Gefäßwänden — durch ihren Schmelzpunkt identifizierte — Kristalle von Benzoesäure ausgeschieden, die sich auch zwischen Kolbenhals und Glasstopfen angesetzt hatten, so daß letzterer nicht mehr entfernt werden konnte und daher der Kolbenhals abgesprengt werden mußte. Die gesamte ausgeschiedene Benzoesäuremenge, von der sich der mit Benzoylchlorid in Berührung

---

[8] Nachdem die gleiche bestrahlte Lösung durch 7 Wochen vor Feuchtigkeit aber nicht vor Licht geschützt bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war hinterließ sie beim Abdunsten im Vakuum nur die Schmiere, aber keine Nadeln.

[9] l. c.

[10] Kopp (A. *95*, S. 341) gibt 198—198·3° bei 749 *mm*; Perkin (Soc. *69*, S. 1205) 197·2° bei 760 *mm*; Brühl (A. 235, S. 11) 193·9—194·1° bei 742·2 *mm* an.

kommende Teil bei Zimmertemperatur löste [11], betrug etwa 0·1 *g* bis 0·15 *g*.

Das gleich lang aufbewahrte Benzoylchlorid von Blindversuch war vollkommen farblos geblieben. Hier ließen sich keine Kristallausscheidungen erkennen; allerdings war auch hier der Glasstopfen nicht mehr entfernbar, so daß gleichfalls der Hals abgesprengt werden mußte.

Das spezifische Gewicht der bestrahlten Lösung war etwas kleiner als das der nicht bestrahlten. Denn für ersteres war $d\,\frac{24\cdot95^0}{4^0} = 1{\cdot}20629$ und 1·20631, im Mittel 1·20630, für letzteres $d\,\frac{24\cdot95^0}{4^0} = 1{\cdot}20661$ und 1·20656, im Mittel 1·20659.

Als spezifisches Leitvermögen bei 25° wurde beim bestrahlten Benzoylchlorid $1{\cdot}69\,.\,10^{-5}$ und $1{\cdot}78\,.\,10^{-5}$, im Mittel $1{\cdot}74\,.\,10^{-5}$ rez. Ohm gefunden, beim nicht bestrahlten aber nur $5{\cdot}6\,.\,10^{-7}$ rez. Ohm, also ein rund 30mal kleinerer Wert. Der Unterschied zwischen dem Leitvermögen der bestrahlten und dem der nicht bestrahlten Lösung war also dreimal größer als beim reinen Azetylchlorid, wobei die Bestrahlungsdauer im vorliegenden Fall allerdings auch rund dreimal so lang war.

Bei einer Fraktionierung wurden von 52·80 *g* des bestrahlten, von den an den Kolbenwänden haftenden Benzoesäurekristallen abgegossenen Benzoylchlorids 9·40 *g*, die eine leichte Opaleszenz zeigten, als Vorlauf aufgefangen, die bei 749 *mm* und 195·5—197° (im Dampf) übergegangene Hauptfraktion betrug 39·92 *g*, der Rückstand im Kolben 3·32 *g*, der Verlust somit 0·16 *g*.

Von 52·50 *g* des nicht bestrahlten Benzoylchlorids wurden bei der Destillation im gleichen Fraktionierkolben 0·78 *g* Vorlauf, 49·97 *g* bei 749 *mm* und 194·7—195·7° (im Dampf) übergegangene Hauptfraktion und 1·60 *g* Rückstand erhalten, so daß der Verlust 0·15 *g* betrug.

Der Siedepunkt der Hauptfraktion des bestrahlten Benzoylchlorids war somit um etwa 1° höher als der des nicht bestrahlten und der Rückstand im Fraktionierkolben unter gleichen Bedingungen etwa doppelt so groß.

Für die Hauptfraktion des bestrahlten Benzoylchlorids wurde $d\,\frac{24\cdot95^0}{4^0} = 1{\cdot}20690$, für die des nicht bestrahlten 1·20683 [12] gefunden, also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit die gleichen Werte; es müssen daher die Verbindungen, die beim nicht destillierten, bestrahlten Benzoylchlorid die Verminderung der Dichte bewirkten, mit dem Vorlauf übergegangen oder im Rückstand geblieben sein.

---

[11] Die nachstehenden Daten beziehen sich auf diese Lösung.

[12] Perkin (l. c.) gibt $d\,\frac{25^0}{25^0} = 1{\cdot}2112$ an, also $d\,\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}2076$.

Nach der Fraktionierung betrug das spezifische Leitvermögen der Hauptfraktion des bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Benzoylchlorids $3{\cdot}74 . 10^{-6}$ bzw. $0{\cdot}71 . 10^{-6}$ reziproke Ohm. Ersterer Wert war also durch die Destillation fünfmal kleiner geworden, so daß die bei der Bestrahlung entstandenen, die Erhöhung des Leitvermögens bewirkenden Verbindungen zum größten Teil sich im Vorlauf oder Rückstand befinden mußten und nur zum kleineren Teil in der Hauptfraktion, denn diese zeigte nur mehr ein fünfmal so großes Leitvermögen als die des nicht bestrahlten Benzoylchlorids. Die des letzteren hatte durch die Destillation nur wenig zugenommen.

Wenn auch die Temperatur des bestrahlten Benzoylchlorids zeitweilig nicht mehr als 2—3° betrug, fällt doch auf, daß sich nicht nur außerhalb desselben, sondern auch von diesem bespült, feste Benzoesäure ausgeschieden und noch bei etwa 8—10° erhalten hatte. Bei 22° lösen sich nämlich 3 *g* gepulverter Benzoesäure fast augenblicklich in 100 *g* Benzoylchlorid und diese Lösung scheidet auch beim Abkühlen auf 9° nichts aus. Daß in Berührung mit Benzoylchlorid feste Benzoesäure sich nicht gänzlich löste, kann somit nur auf ungenügende Diffusion zurückgeführt werden, zumal diese Lösung spezifisch leichter als das Lösungsmittel ist.

Das spezifische Gewicht einer Lösung, die in 100 *g* 3·02 *g* Benzoesäure enthält, beträgt nämlich nur $d\,\frac{25°}{4°} = 1{\cdot}20545$, während das dazu verwendete Benzoylchlorid („K a h l b a u m") $d\,\frac{25°}{4°} = 1{\cdot}20675$ gezeigt hatte. Es tritt also beim Auflösen von Benzoesäure in Benzoylchlorid eine Abnahme der Dichte ein. Feste Benzoesäure hat bekanntlich eine kleinere Dichte als Benzoylchlorid, nämlich nur $d\,\frac{21°}{4°} = 1{\cdot}26$.

Berechnet man aus der Dichte der obigen Lösung, welche Dichte die Benzoesäure bei 25° haben müßte, wenn sie sich ohne Volumänderung in Benzoylchlorid löste, so findet man 1·164, während seinerzeit [13] in ausgezeichneter Übereinstimmung damit auf analoge Weise aus den Dichten von Lösungen der Benzoesäure in Toluol 1·165 und 1·166 gefunden worden war.

Wie erwähnt, war auch die Dichte des bestrahlten Benzoylchlorids kleiner als die des nicht bestrahlten. Wäre dieser Unterschied ausschließlich auf den Unterschied in der Menge gelöster Benzoesäure zurückzuführen gewesen, so hätten 100 *g* des bestrahlten Benzoylchlorids davon um 0·67 *g* mehr enthalten müssen als die gleiche Menge des nicht bestrahlten. Dieser Wert ist aber sicher viel zu hoch, da schon aus theoretischen Gründen Benzoesäure nicht die einzige bei der Bestrahlung direkt oder indirekt entstandene und somit im Benzoylchlorid gelöste Sub-

[13] Wien. Akad. Ber. IIa, *128*, 1919, S. 833. Diese Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung Nr. 119.

stanz sein kann und kaum ein Reaktionsprodukt denkbar ist, das die hohe Dichte des Benzoylchlorids noch hätte erhöhen können.

Daß noch andere Verbindungen entstanden sein mußten als Benzoesäure, geht schon aus dem Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids hervor. Denn durch Auflösen selbst von 3 *g* Benzoesäure in 100 *g* Benzoylchlorid steigt dessen spezifisches Leitvermögen bei 25° nur von $4{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm auf $5{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

Fügt man zu 9 *g* dieser Lösung 0·02 *g* Wasser, so tritt sofort Trübung ein, ohne daß das Leitvermögen eine Änderung zeigen würde. Bleibt diese Flüssigkeit 6 Stunden lang lose verschlossen im Widerstandsgefäß in einem mit Wasser gefüllten, auf 25° eingestellten Thermostaten stehen, so bleibt sie trüb, und ihr spezifisches Leitvermögen nimmt nur auf $5{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm zu, während das des bestrahlten Benzoylchlorids, wie oben erwähnt, etwa 30mal größer gewesen ist.

Geringe Mengen von Chlorwasserstoff, die ja im Verlaufe der sechsstündigen Einwirkung von Wasser auf Benzoylchlorid sicher entstanden sind, bewirken somit auch keine erhebliche Vergrößerung von dessen Leitvermögen.

Vernachlässigt man die im bestrahlten Benzoylchlorid bei etwa 10° gelöste Benzoesäure und rechnet für jede entstandene Molekel der letzteren eine Molekel primär zersetztes Benzoylchlorid, so erhält man $m = 3{\cdot}7 \cdot 10^{13}$ [14]. Da nun $n = 4{\cdot}6 \cdot 10^{13}$, so wird $\frac{m}{n} = 0{\cdot}8$, also wieder von der Größenordnung Eins.

Dagegen war das spezifische Leitvermögen des bestrahlten Benzoylchlorids von der gleichen Größenordnung wie die des allerdings nur ein Drittel so lange bestrahlten Azetylchlorids. Die Erklärung dieser Zunahme durch in direkter Reaktion entstandene Verbindungen würde daher wie dort auf Schwierigkeiten stoßen, was ja schon aus den obigen Ausführungen hervorgeht [15].

Zur Erklärung der gefundenen Benzoesäure könnte man zunächst an eine Reaktion des Benzoylchlorids mit dem Wasserdampfe der im Kolben befindlichen Luft denken. Da letztere nur 130 cm^3 betrug, konnte sie aber selbst bei 75% relativer Feuchtigkeit bei 18° nur 1·5 *mg* Wasserdampf enthalten. Rechnen wir die doppelte Menge für die Wasserhaut an den Innenwänden des

---

[14] Einschließlich der maximal gelösten Benzoesäuremenge, die aber, wie oben erwähnt, sicher auch nicht annähernd erreicht wurde, erhält man allerdings ein 4- bis 5mal größeres *m*.

[15] Ein Versuch, bei dem 112 *g* einer Mischung von 174 *g* Benzoylchlorid und 112 *g* Benzol durch 5760 Stunden bestrahlt worden waren, verunglückte beim Absprengen des Kolbenhalses — der Glasstopfen war auch hier festgewachsen. Der Versuch war angestellt worden, um die Frage nach einer etwaigen Benzophenonbildung zu entscheiden. Da aber der analoge Versuch mit Azetylchlorid negativ ausgefallen war, wurde von einer Wiederholung Abstand genommen, zumal bei Verwendung von Benzoylchlorid immer der Kolbenhals abgesprengt werden mußte, was mit einer Gefährdung des Radiumpräparates verbunden war.

Glasgefäßes und der Außenwand der das Präparat enthaltenden Eprouvette, so konnten daraus nur 0·03 *g* Benzoesäure entstanden sein, also höchstens ein Viertel der allein in fester Form gefundenen. Auch befand sich ungefähr die gleiche Wassermenge im Kolben der nicht bestrahlten Lösung und mußte auch dort zur Bildung von Benzoesäure führen. Um die in der bestrahlten Lösung gefundene bedeutend größere Menge an dieser Säure zu erklären, muß in der Radiumstrahlung eine Zersetzung des Benzoylchlorids stattgefunden haben, da nur so der zur Bildung der Benzoesäure nötige Wasserstoff gewonnen werden konnte. Dagegen könnte der Sauerstoff ganz oder teilweise aus der im Kolben eingeschlossenen Luft stammen [16]. Die darin enthaltenen 34 *mg* Sauerstoff würden zur Bildung von 38 *mg* Wasser und dieses zur Bildung von 0·26 *g* Benzoesäure aus Benzoylchlorid ausreichen, also ungefähr zum Doppelten der davon in fester Form gefundenen Menge.

Aus einer Molekel Benzoylchlorid können, wenn sich gleichzeitig Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff bilden und Verkohlung eintritt, was wegen der beobachteten Gelbfärbung nicht ausgeschlossen ist, höchstens vier Wasserstoffatome abgegeben werden. Diesen würden zwei — vielleicht unter dem Einfluß der Radiumstrahlen entstandene — Wassermolekeln und letzteren zwei sekundär aus Benzoylchlorid gebildete Benzoesäuremolekeln entsprechen. Die Zahl der in der Radiumstrahlung primär zersetzten Molekeln Benzoylchlorid wäre also dann nur halb so groß wie die der letzteren und daher auch das *m* nur halb so groß wie oben angegeben. Berücksichtigt man dagegen, daß vielleicht auch die zur Bildung der Benzoesäure nötige Wassermenge unter dem Einfluß der Radiumstrahlung entstanden ist, so würde *m* um die Hälfte größer als oben angegeben. Nimmt man dagegen an, daß die durch die Radiumstrahlen aus Benzoylchlorid freigemachten Wasserstoffatome energiereich genug sind, um mit dem Luftsauerstoff Wasser zu bilden, daß dagegen aus Benzoylchlorid nur je ein Wasserstoffatom abgespalten werden kann, während die ungesättigten Reste zu höhermolekularen Verbindungen zusammentreten, so kommt man für *m* zum Doppelten [17] des oben angegebenen Betrages. Er bleibt aber auch dann noch von der gleichen Größenordnung wie *n*. Nur in dem obigen als ausgeschlossen bezeichneten Falle, daß die Abnahme der Dichte des bestrahlten Benzoylchlorids ausschließlich auf gelöste Benzoesäure zurückzuführen gewesen wäre, würde *m* 2- bis 8-, bzw. wenn auch das Wasser unter dem Einfluß der Radiumstrahlen entstanden ist, 6- bis 12mal so groß wie *n*.

---

[16] Wofür vielleicht auch das Entstehen von Benzoesäure an den nicht von der Flüssigkeit bedeckten Gefäßwänden — also aus Benzoylchloriddampf und dort entstandenem Wasserdampf — spricht.

[17] Beziehungsweise, falls auch das Wasser unter dem Einfluß der Radium strahlen entstanden ist, zum Dreifachen.

Zusammenfassung.

Nach etwa 2000stündiger Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen eines 0·11 *g* Radiummetall enthaltenden Präparates auf Azetylchlorid ist dessen Dichte unverändert geblieben, während sich das spezifische Leitvermögen verzehnfacht hat. Die aus der Differenz der Gewichte der Vakuumrückstände des bestrahlten und des nicht bestrahlten Azetylchlorids berechnete Zahl der pro Sekunde veränderten Molekeln (m) des letzteren ist von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare (n), da $\frac{m}{n} = 0{\cdot}5$ gefunden wird. Die Zunahme des Leitvermögens läßt sich nur durch die Annahme sekundärer Reaktionen erklären.

Nach ungefähr gleich langen Bestrahlungen in der gleichen Versuchsanordnung von Lösungen von Azetylchlorid in der vierfachen Menge Benzol bzw. Toluol zeigen die Dichten geringe Erhöhungen, und die aus den Differenzen der Gewichte der Vakuumrückstände der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösungen berechneten m sind von der gleichen Größenordnung wie die n. Bildung von Azetophenon bzw. Phenylazeton läßt sich nicht nachweisen.

Nach etwa dreimal so langer Bestrahlung in der gleichen Versuchsanordnung ist Benzoylchlorid gelbstichig geworden, zeigt eine etwas kleinere Dichte und ein 30mal höheres spezifisches Leitvermögen als das nicht bestrahlte Benzoylchlorid und Ausscheidung von Benzoesäure. Letztere kann nur in sekundären Reaktionen entstanden sein, die erörtert werden. Auch hier sind m und n wahrscheinlich von der gleichen Größenordnung. Berücksichtigt man nur die in fester Form ausgeschiedene Benzoesäure, so findet man je nach der Annahme über ihre Entstehung $\frac{m}{n}$ zwischen 0·4 und 1·6.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung durch die van't Hoff-Stiftung ausgeführt worden. Ich spreche dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Die Ableitung des Boltzmannschen Entropiegesetzes mittels der Vorstellung der Materiewellen

Von

Arthur Haas

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

Das Boltzmann sche Entropiegesetz identifiziert bekanntlich die thermodynamische Entropie, bis auf einen universellen Proportionalitätsfaktor, mit dem natürlichen Logarithmus der statistischen Wahrscheinlichkeit, wobei unter letzterer die Zahl der Komplexionen zu verstehen ist, durch die ein gegebener Zustand vom molekularstatistischen Standpunkt aus realisierbar erscheint. Der universelle Proportionalitätsfaktor, die sog. Boltzmannsche Konstante k, ist hiebei gleich dem Quotienten aus der Gaskonstante (R) und der Loschmidtschen Zahl (L). Das Boltzmann sche Entropiegesetz findet somit seinen Ausdruck in der Form

$$S = k \ln W, \tag{1}$$

wobei

$$k = \frac{R}{L} = 1{\cdot}372.10^{-16} \text{ erg. grad}^{-1} \tag{2}$$

ist.

Die Aufgabe dieser Untersuchung soll eine möglichst einfache Ableitung des Entropiegesetzes unter Benutzung der Vorstellung der Materiewellen sein, also unter Verwertung des Prinzips, wonach jedem bewegten Materieteilchen eine Wellenzahl z zuzuordnen ist, die dem durch das elementare Wirkungsquantum dividierten Impuls gleich ist, also

$$z = \frac{p}{h}. \tag{3}$$

Von thermodynamischen Gesetzen wird im folgenden nur der Satz gebraucht, daß die durch die Gleichung

$$F = E - TS \tag{4}$$

definierte freie Energie (E die Energie und T die Temperatur) bei isothermen Zustandsänderungen um die verrichtete Arbeit abnimmt; also

$$-dF = dA. \tag{5}$$

Ferner wird das bekannte Gesetz der idealen Gase benötigt, wonach

$$pV = nRT \tag{6}$$

ist; dabei bedeuten p den Druck, V das Volumen und n die Molzahl (Masse dividiert durch das Molekulargewicht).

§ 1. Hilfsformeln aus der Gibbsschen Theorie der kanonischen Energieverteilung.

Die Ableitung möge von den wohlbekannten Formeln der statistischen Physik und insbesondere von der Gibbsschen Theorie der kanonischen Energieverteilung ausgehen. Ist N die Teilchenzahl und ist

$$N_i = N w_i \tag{7}$$

die Zahl der Teilchen, die sich in einem durch den Index i charakterisierten Zustand befinden, so ist bekanntlich

$$\ln W = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_i! \ldots}. \tag{8}$$

Hieraus folgt durch eine einfache Zwischenrechnung und unter Benutzung der für große Werte von x gültigen Näherungsformel

$$\ln (x!) = x \ln x - x \tag{9}$$

sowie unter Benutzung der Beziehung

$$\Sigma w_i = 1 \tag{10}$$

die Formel

$$\ln W = -N \Sigma w_i \ln w_i . \tag{11}$$

Unter w_i sei nun der Bruchteil der Teilchen verstanden, deren Energie in einem bestimmten Intervall liegt, das durch irgendeine Abstufung der Energie entsteht; ε_i sei der betreffende Energiewert. Für die Gesamtenergie gilt dann die Beziehung

$$E = N \Sigma \varepsilon_i w_i . \tag{12}$$

Es werde dann eine Verteilung betrachtet, für die der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ein Extremum für solche Variationen darstellt, bei denen die Teilchenzahl (N) und die Gesamtenergie ungeändert bleiben. Für eine solche als kanonisch bezeichnete Verteilung ergibt dann eine bekannte einfache Rechnung[1] die Gibbssche Verteilungsformel:

$$w_i = e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\Theta}} . \tag{13}$$

[1] Vgl. z. B. A. Haas, Einführung in die theoretische Physik, 3. und 4. Auflage, Berlin 1924, Bd. II, § 132.

Die Größe Θ, der sog. Verteilungsmodul, ist dabei durch die Beziehung bestimmt, daß (wie aus den Gleichungen 12 und 13 folgt) der Mittelwert der Energie eines Teilchens ($\bar{\varepsilon}$) der Beziehung genügt:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\Sigma \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}}{\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}}. \tag{14}$$

Die Größe ψ ist hingegen dadurch bestimmt, daß gemäß Gleichung (10) und (13)

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} \tag{15}$$

ist oder, wenn wir das Produkt aus ψ und der Teilchenzahl mit Ψ bezeichnen,

$$\Psi = N\psi = -N\Theta \ln \Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}. \tag{16}$$

Aus Gleichung (11) und (13) folgt für den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit die Beziehung

$$\ln W = -\frac{\Psi}{\Theta} \Sigma e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\Theta}} + \frac{N}{\Theta} \Sigma \varepsilon_i e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\Theta}} \tag{17}$$

oder auf Grund der Gleichungen (10), (13), (14) und (16)

$$\ln W = \frac{E - \Psi}{\Theta}. \tag{18}$$

§ 2. Die thermodynamische Deutung des Verteilungsmoduls.

In dem speziellen nun zu behandelnden Falle, daß die verteilte Energie rein kinetisch ist, also in dem Falle eines idealen einatomigen Gases, wird

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \tag{19}$$

wobei p_x, p_y, p_z die drei Impulskomponenten des Teilchens und m seine Masse sind. Die Impulswerte muß man sich hiebei nach Intervallen abgestuft denken, und es sei

$$\Delta p_x \, \Delta p_y \, \Delta p_z = \Delta\tau. \tag{20}$$

Da die drei Impulskomponenten untereinander unabhängig sind, so wird

$$\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \frac{1}{\Delta\tau} P^3, \tag{21}$$

wenn wir zur Abkürzung setzen

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\Theta}} dp_x. \tag{22}$$

Nach einer bekannten Formel ist aber für eine ganz beliebige Variable ξ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}, \tag{23}$$

und somit wird

$$\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \frac{1}{\Delta\tau} (2\pi m \Theta)^{3/2}. \tag{24}$$

Indem man diese Gleichung nach Θ differentiiert, erhält man leicht unter Berücksichtigung der Gleichung (14)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \Theta. \tag{25}$$

Anderseits folgt aus den Gleichungen (16) und (24)

$$\Psi = -N\Theta \ln \frac{(2\pi m \Theta)^{3/2}}{\Delta\tau}. \tag{26}$$

Nach dem bekannten Clausiusschen Satz vom Virial muß das Virial des betrachteten Systems seiner lebendigen Kraft gleich sein; letztere ist nach Gleichung (25) wegen des Fehlens einer potentiellen Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} N\Theta; \tag{27}$$

anderseits folgt aus bekannten Überlegungen für das Virial (U):

$$U = \frac{3}{2} pV. \tag{28}$$

Ein Vergleich der letzten zwei Formeln ergibt die Beziehung

$$pV = N\Theta \tag{29}$$

oder nach Gleichung (6)

$$N\Theta = nRT. \tag{30}$$

Hieraus folgt nach Gleichung (2) die universelle Proportionalität zwischen dem Verteilungsmodul und der Temperatur:

$$\Theta = kT. \tag{31}$$

§ 3. Die thermodynamische Deutung der Ψ-Funktion.

Indem wir ein in einen Behälter eingeschlossenes Gas betrachten, wollen wir auf die Materiewellen der Gasmolekeln eine ältere, im wesentlichen von Rayleigh und Jeans stammende Überlegung anwenden. Wir gehen von der bekannten Tatsache aus, daß längs einer gespannten Saite von der Länge l

stehende Schwingungen nur für solche Wellenlängen (λ) möglich sind, die für ganzzahlige Werte der Unterteilungszahl n der Gleichung

$$l = n\frac{\lambda}{2} \tag{32}$$

genügen. Bei einem Würfel, den wir ins Auge fassen wollen, treten an die Stelle der Knotenpunkte den Würfelebenen parallele Knotenebenen.

Wir denken uns nun ein Koordinatensystem konstruiert, dessen Ursprung mit einer Würfelecke und dessen Achsen mit drei Würfelkanten zusammenfallen mögen. Es seien n_1, n_2, n_3 die Unterteilungszahlen in der x-, y-, z-Richtung. Eine zu der x-Achse parallele Gerade werde in den Punkten A, B, C (Fig. 1)

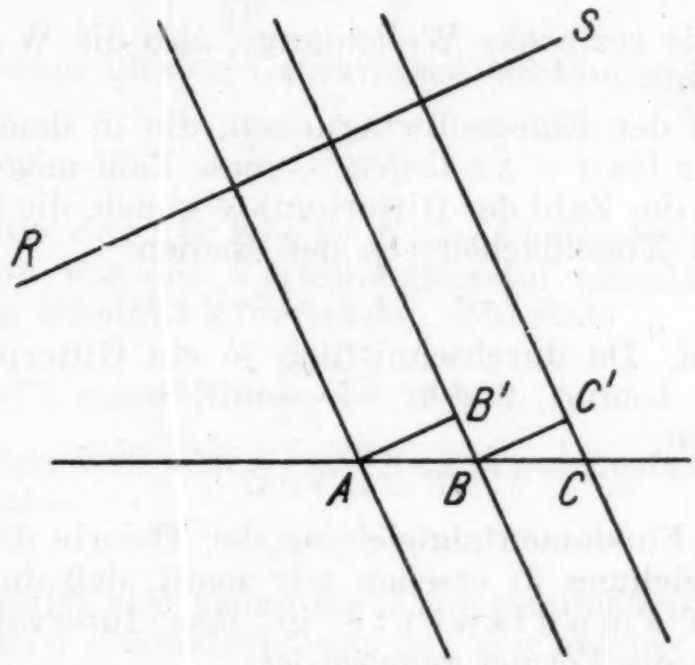


Fig. 1.

durch drei benachbarte Knotenebenen geschnitten, die der y-z-Ebene parallel sind. Ist a die Länge der Würfelkante, so sind die Abstände der Knotenebenen gleich a/n_1. Es sei nun RS ein beliebiger Strahl, der mit den drei Koordinatenachsen die Winkel α, β, γ einschließe. Wir legen durch die Punkte A, B, C Wellenebenen, die auf dem Strahl senkrecht stehen. Es ist dann AB' gleich $\lambda/2$, anderseits gleich $(a/n_1) \cdot \cos\alpha$. Wir finden also

$$\frac{2a}{\lambda}\cos\alpha = n_1; \tag{33}$$

bilden wir die beiden analogen Gleichungen, quadrieren und addieren wir, so finden wir somit

$$\frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}. \tag{34}$$

Infolgedessen können die Gleichungen (33) und die beiden analogen auch in der Form geschrieben werden:

$$\cos\alpha = \frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}. \tag{35}$$

Nur solche Schwingungen erscheinen also möglich, die den Gleichungen (34) und (35) für ganzzahlige Werte von n_1, n_2, n_3 genügen.

Nun denken wir uns in dem von den positiven Halbachsen des Koordinatensystems gebildeten Raumoktanten ein räumliches Punktgitter mit der Längeneinheit als Gitterkonstante konstruiert. Alle Gitterpunkte haben dann ganzzahlige Koordinaten, und nach Gleichung (34) und (35) stellt somit jeder Gitterpunkt je eine Eigenschwingung dar. Von dem Koordinatenursprung hat der betreffende Gitterpunkt nach Gleichung (34) den Abstand

$$r = 2\,a\,z, \tag{36}$$

wenn mit z die reziproke Wellenlänge, also die Wellenzahl, bezeichnet wird.

Die Zahl der Eigenschwingungen, die in dem Wellenzahlintervall von z bis $z + \Delta z$ liegen — diese Zahl möge ΔZ genannt werden —, ist der Zahl der Gitterpunkte gleich, die in dem Raum zwischen zwei Kugelflächen von den Radien

$$r_1 = 2\,a\,z, \qquad r_2 = 2\,a\,(z+\Delta z)$$

enthalten sind. Da durchschnittlich je ein Gitterpunkt auf die Volumeinheit kommt, finden wir somit, wenn V das Volumen des Würfels ist,

$$\Delta Z = 4\,\pi\,V z^2 \Delta z. \tag{37}$$

Aus der Fundamentalgleichung der Theorie der Materiewellen (Gleichung 3) ersehen wir somit, daß die Zahl der möglichen Impulswerte in dem Intervall von p bis $p + \Delta p$ durch die Formel gegeben ist:

$$\Delta Z = \frac{4\,\pi\,V}{h^3}\,p^2\,\Delta p. \tag{38}$$

Ordnen wir also dem betrachteten Gase einen Impulsraum derart zu, daß in diesem jede Molekel durch einen Impulspunkt mit den Koordinaten p_x, p_y, p_z repräsentiert ist, so enthält eine Kugelschale, die von zwei konzentrischen Kugelflächen mit den Radien p und $p + \Delta p$ begrenzt wird, ΔZ-Impulspunkte. Das Volumen dieser Kugelschale ist aber $4\,\pi p^2\,\Delta p$, und wenn wir durch diese Größe die Zahl ΔZ [der Gleichung (38)] dividieren, so erhalten wir somit die Zahl (s) der Impulspunkte pro Volumeinheit der Schale oder, wie aus Gleichung (38) folgt,

$$s = \frac{V}{h^3}. \tag{39}$$

Umgekehrt können wir uns daher den Impulsraum in Zellen von der Größe

$$\sigma = \frac{h^3}{V} \tag{40}$$

derart geteilt denken, daß innerhalb einer Zelle eine Unterscheidung verschiedener Impulswerte keinen Sinn mehr hat. Indem wir in Gleichung (26) für $\Delta\tau$ den Wert von σ einsetzen, finden wir

$$\Psi = -N\Theta \ln (2\pi m\Theta)^{3/2} + N\Theta \ln (h^3) - N\Theta \ln V. \tag{41}$$

Wir ersehen aus dieser Gleichung, daß für ein gegebenes System von Teilchen die Größe Ψ durch den Verteilungsmodul und das Volumen vollkommen bestimmt ist. Wir können somit setzen

$$d\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial \Psi}{\partial V} dV. \tag{42}$$

Aus Gleichung (41) folgt hiebei

$$\frac{\partial \Theta}{\partial V} = -\frac{N\Theta}{V}, \tag{43}$$

oder im Falle eines idealen Gases [nach Gleichung (29)]

$$\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -p. \tag{44}$$

Da pdV die verrichtete Arbeit darstellt, so können wir somit, wenn wir den Verteilungsmodul [gemäß Gleichung (31)] durch das Produkt kT ersetzen, schreiben

$$d\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial T} dT - dA. \tag{45}$$

In dem speziellen Fall einer isothermen Zustandsänderung ($dT = 0$) wird also

$$-d\Psi = dA. \tag{46}$$

Die Größe Ψ besitzt also genau die Eigentümlichkeit, die für die freie Energie charakteristisch ist. Wir dürfen daher wohl die beiden Größen identifizieren und

$$\Psi = F \tag{47}$$

setzen.

§ 4. Die thermodynamische Deutung des Wahrscheinlichkeitslogarithmus.

Ersetzen wir nunmehr in der Gleichung (18) den Verteilungsmodul durch kT und die statische Größe Ψ durch die freie Energie F, so nimmt die Gleichung (18) die Form an:

$$k \ln W = \frac{E-F}{T}. \tag{48}$$

Anderseits hängt nach der thermodymanischen Gleichung (4) die Entropie mit der Energie und der freien Energie durch die Beziehung zusammen

$$S = \frac{E-F}{T}. \tag{49}$$

Ein Vergleich der letzten zwei Gleichungen ergibt das Boltzmannsche Entropiegesetz:

$$S = k \ln W.$$

Die bisherigen Betrachtungen betrafen den speziellen Fall eines idealen einatomigen Gases. Es möge darum im folgenden noch kurz die Beweisführung für den Fall eines quantenhaft schwingenden Teilchensystems skizziert werden. Ist die Teilchenenergie ein ganzzahliges Vielfaches eines Energieelements $h\nu$ (h das elementare Wirkungsquantum), so wird

$$\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \Sigma e^{-\frac{nh\nu}{\Theta}} = \frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{\Theta}}}. \tag{50}$$

Indem wir diese Gleichung nach Θ differentiieren und die Gleichung (14) beachten, finden wir

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\Theta}} - 1} \tag{51}$$

oder, wenn Θ genügend groß ist und bei Beachtung der Dreizahl der Freiheitsgrade, näherungsweise

$$E = 3N\Theta. \tag{52}$$

Ein Vergleich mit dem bekannten thermodynamischen Gesetz von Dulong und Petit, das die Molwärme der dreifachen Gaskonstante gleichsetzt, führt wiederum zu der Beziehung

$$\Theta = kT. \tag{53}$$

Es läßt sich nun durch statistische Überlegungen zeigen[2], daß in einem quantenhaft schwingenden System die Energiedichte nur von dem Verteilungsmodul abhängt, dessen vierter Potenz sie proportional ist, ferner daß

$$\Psi = -\frac{E}{3} \tag{54}$$

ist. Bezeichnen wir die Energiedichte mit η, so wird also

$$\Psi = -\frac{\eta V}{3}, \tag{55}$$

[2] Vgl. A. Haas, Einführung in die theoretische Physik, 3. und 4. Auflage, Berlin 1924, Bd. II, § 139.

und da η nur von der Temperatur abhängt, so wird einerseits

$$d\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Psi}{\partial V} dV \tag{56}$$

und anderseits nach Gleichung (55)

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T = -\frac{\eta}{3}. \tag{57}$$

Das Virial des betrachteten Systems ergibt sich zu

$$U = \frac{3}{2} p V. \tag{58}$$

Nach dem Virialsatz muß U dem Mittelwert der kinetischen Energie, also $E/2$, gleich sein. Es ist daher

$$\frac{3}{2} p V = \frac{1}{2} \eta V \tag{59}$$

oder

$$\eta = 3 p. \tag{60}$$

Somit wird nach Gleichung (57)

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T = -p \tag{61}$$

oder nach Gleichung (56) für eine isotherme Zustandsänderung

$$-d\Psi = dA.$$

Damit ist wiederum die Identität der Ψ-Funktion mit der freien Energie und weiterhin gemäß Gleichung (18) das Boltzmannsche Entropiegesetz bewiesen.

Zusammenfassung.

Die Ableitung des Boltzmannschen Entropiegesetzes geht von der Gibbsschen Formel für die kanonische Energieverteilung aus. Aus ihr wird für den Logarithmus der statistischen Wahrscheinlichkeit die Gleichheit mit $(E—\Psi)/\Theta$ deduziert, wenn E die Gesamtenergie und Θ der Verteilungsmodul ist, der sich bei rein kinetischer Energie als der Temperatur universell proportional erweist. Hinsichtlich der Ψ-Funktion wird

unter Benutzung der Vorstellung der Materiewellen nachgewiesen, daß sie bei isothermen Zustandsänderungen um die verrichtete Arbeit abnimmt, wodurch ihre Identifizierung mit der freien Energie gerechtfertigt erscheint. Hiedurch ergibt sich das Boltzmannsche Entropiegesetz, das außer für den Spezialfall eines idealen einatomigen Gases auch für den Sonderfall eines quantenhaft schwingenden Systems (idealer fester Körper) bewiesen wird.

Über das Josen, einen neuen Kohlenwasserstoff aus steirischen Braunkohlen

Von

Dr. Arnulf Soltys, Assistenten am Institute

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institute der Universität Graz

(Vorstand Prof. Dr. Fritz Pregl)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

Nach unveröffentlichten Mitteilungen hatte K. B. Hofmann an der Braunkohle des Voitsberg-Köflacher Revieres einen weißen Anflug gefunden, der aus feinen Kristallen einer organischen Verbindung bestand. Um größere Mengen davon zu erhalten, extrahierte er die genannte Kohle mit Schwefelkohlenstoff und konnte nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Kohlenwasserstoff isolieren, der den Schmelzpunkt 73·4° korr. zeigte. K. B. Hofmann hatte bei der Analyse dieses Kohlenwasserstoffes 87·39% C und 12·42% H als Mittel von drei Analysen gefunden und errechnete daraus die Summenformel C_3H_5. K. B. Hofmann nannte diesen von ihm aufgefundenen Kohlenwasserstoff Josen.

Ferner hatte Fritz Pregl bereits im Jahre 1909 das Molekulargewicht nach der Siedepunktsmethode von Beckmann zu 249, 262, 273 ermittelt, was dem Sechsfachen der von K. B. Hofmann aufgestellten Summenformel, nämlich $C_{18}H_{30}$, entspricht. Eine ebenfalls von Pregl aus dem Jahre 1909 herrührende Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens in absolut alkoholischer Lösung lieferte den Wert $[\alpha_D] = +23{\cdot}75^\circ$ als Mittel von 20 Ablesungen.

Das Josen ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich und läßt sich am besten aus Azeton oder Alkohol umkristallisieren. In Wasser ist das Josen unlöslich und geht mit Wasserdampf nur in geringen Mengen über. Mit Pikrinsäure bildet es keine Verbindung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74° (unkorr.), bei 360° beginnt es zu sieden, wobei es sich aber infolge geringer Zersetzung gelblich färbt.

Das aus Alkohol mehrmals umkristallisierte und dabei schmelzpunktkonstant gebliebene Josen gab bei der Analyse folgende Werte:

4·640 *mg* Substanz gaben 5·18 *mg* H_2O und 14·91 *mg* CO_2
·158 *mg* „ „ 4·56 *mg* H_2O „ 13·37 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{20}H_{34}$: C 87·49, H 12·49%.
Gef.: C 87·67, 87·72; H 12·49, 12·27%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·467 *mg* Substanz, gelöst in 2·324 *mg* Kampfer, gaben eine Depression von 28° ($K = 38$).
0·225 *mg* Substanz, gelöst in 1·735 *mg* Kampfer, gaben eine Depression von 18·5° ($K = 38$).
Ber. für $C_{20}H_{34}$: Molekulargewicht 273.
Gef.: 273, 266.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens (Pregl).

0·1896 *g* Substanz, in 20 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, ergaben + 0·225; $C = 0·9480$, $L = 100$, $[\alpha_D] + 23·73$.
29·37 *mg*, gelöst in 0·9758 *g* absolutem Alkohol, ergaben im 1-*dm*-Rohr bei 22°
$\alpha = + 0·55°$, $D = 0·7905$, $[\alpha]_D^{22°} = + 23·81$.

Eine Nachschau in der chemischen Literatur ergab, daß eine chemisch definierte Substanz dieser Zusammensetzung und dieser Eigenschaften nicht bekannt war; wohl aber fanden sich in der mineralogischen Literatur, bei deren Durchsicht ich mich der Hilfe des Herrn Hofrates Scharitzer, Vorstand des Mineralogischen Institutes der Universität Graz, zu erfreuen hatte, Angaben über ein organisches Mineral, den Hartit, das meine Aufmerksamkeit erregte. Der Hartit wurde das erstemal in den Braunkohlen des Bergbaues von Oberhart in Niederösterreich von Haidinger und später auch in den Braunkohlen des Voitsberg-Köflacher Revieres von Rumpf und in Prävali in Kärnten aufgefunden. Der Schmelzpunkt des Hartits wird mit 74° angegeben, sein spezifisches Gewicht mit 1·046. Rumpf[2] fand für seine Analysen 12·54% H, 87·38% C, woraus er die Summenformel C_3H_5 errechnet.

Durch Vermittlung des Herrn Professor Siegmund, Kustos am Joanneum in Graz, erhielt ich von dort einige Zehntelgramme des Hartits und konnte damit den Nachweis erbringen, daß die Vermutung, daß Josen und Hartit dieselbe Verbindung darstellen, zu Recht besteht, was daraus hervorgeht, daß alle Eigenschaften, insbesondere aber auch der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt, von Hartit und Josen vollkommen übereinstimmen.

Felix Machatschki[3] hatte die Freundlichkeit, Josen-

[1] Da das Josen bzw. der Hartit zum erstenmal in einer chemischen Zeitschrift genannt sind, sei eine vollständige Literaturangabe gegeben: Beschreibendes Verzeichnis der steiermärkischen Mineraliensammlungen Joaneum, Graz; Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt 1856, VII., 91—95, VIII., 558, Wien; Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen in den Jahren 1844—1865 und 1856—57, Wien; Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften 1869, LX, II. Abtlg. 91—100; Rumpf, Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark 1870, S. 204—214, Graz.
[2] Mitteilungen des naturwiss. Vereines f. Stm. 1870, S. 204—214.
[3] Z. Kristallogr. *60*, S. 130.

kristalle, die ich aus Azetonlösung erhalten hatte, auszumessen; dabei gelangte er ebenfalls zu einer weitgehenden Übereinstimmung in den Formen der Hartit- und Josenkristalle.

In neuester Zeit hatten C. Ciusa[4] und A. Galizzi sowie R. Ciusa[5] und M. Croce aus den Braunkohlen von Terni ebenfalls einen Kohlenwasserstoff isoliert und die Identität desselben nicht nur mit Hartit, sondern auch mit Hofmannit, Branchit und Bombiccit festgestellt. Die genannten Autoren gaben für ihren Kohlenwasserstoff, dessen chemische Identität nach den von ihnen gemachten Angaben mit Josen sicher steht, bereits die Summenformel $C_{20}H_{34}$ an. Die Differenz zwischen der früher angegebenen Formel von K. B. Hofmann und der von C. Ciusa und A. Galizzi ist dadurch zu erklären, daß die Werte des Prozentgehaltes von C und H zwischen diesen beiden Formeln nicht entscheiden können, da die Differenz im C- und H-Gehalte für eine CH_2-Gruppe mehr oder weniger bereits in die normale Fehlergrenze fällt. Wie später gezeigt wird, ist die Zusammensetzung tatsächlich $C_{20}H_{34}$, was durch die Auffindung eines Derivates des Josens $C_{20}H_{28}S_3$ festgestellt werden konnte, in welchem Derivat der Unterschied der C-Prozente für eine CH_2-Gruppe mehr oder weniger bereits mehr als 1% beträgt, wodurch aus den C- und H-Analysen eine sichere Schlußfolgerung, betreffend die C-Anzahl, ermöglicht wird.

Die berechneten Werte betragen nämlich für:

$C_{20}H_{34}$: C 87·49, H 12·51%.
$C_{18}H_{30}$: C 87·73, H 12·28%.
$C_{20}H_{28}S_3$: C 65·93, H 7·75, S 26·43%.
$C_{18}H_{24}S_3$: C 64·21, H 7·19, S 28·60%.

Aus diesen Zahlen ist ohneweiters zu ersehen, daß die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff im Josen die Summenformel nicht sicherzustellen vermag, wohl aber das schwefelhaltige Derivat desselben.

Eine weitere Angabe über einen Kohlenwasserstoff aus Braunkohle, der höchstwahrscheinlich ebenfalls Josen ist, haben M. Dolch und R. Strebinger[6] gemacht, die diesen Kohlenwasserstoff in der Kohle von Piberstein-Lankovitz aufgefunden haben.

Da in der letzten Zeit der Vorrat an Josen, der noch von K. B. Hofmann stammte, seinem Ende entgegenging, wandte ich mich an verschiedene Braunkohlenbergwerke mit der Bitte, mich von einem etwaigen Hartitvorkommen zu verständigen, bzw. mir dieses Mineral für meine Forschungen zu überlassen. Auf meine Schreiben erhielt ich in sehr zuvorkommender Weise

[4] Chem. Centr. 1921, III, S. 149.
[5] Chem. Centr. 1922, IV, S. 389.
[6] Mikrochemie 1924, S. 94.

von zwei Seiten Hartitproben zugesandt, u. zw. von Herrn Direktor M a r t i n i des Mayr-Melnhofschen Braunkohlenbergbaues in Piberstein bei Köflach, der mir in überaus liebenswürdiger Weise regelmäßig Kohlenstücke zukommen ließ, die reichlich mit Josenkrusten überzogen waren. Nach seiner Angabe stammen diese josenführenden Schichten von einer Stelle des Bergbaues, in dessen Nähe seinerzeit ein Brandherd gelegen war. Aus diesen Kohlenstücken konnte ich in verhältnismäßig einfacher Weise so viel Josen gewinnen, daß die Fortsetzung meiner Arbeit gesichert war, wofür ich auch an dieser Stelle Herrn Direktor M a r t i n i meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Weiters erhielt ich von der Grube Karlschacht bei Voitsberg der Alpinen Montangesellschaft einige bis kirschgroße Hartitkristalle, die von einem Vorkommen im Jahre 1926 stammten, wofür ich ebenfalls der genannten Bergverwaltung meinen besten Dank ausspreche.

Aus Pibersteiner Kohle selbst läßt sich durch Extraktion mit Petroläther ebenfalls Josen gewinnen, u. zw. enthielt die von mir untersuchte Kohle etwa 0·5% davon. Außerdem konnten in den Kohlenextrakten noch zwei weitere Verbindungen aufgefunden und rein dargestellt werden, über die ich an anderer Stelle ausführlicher berichten werde. Die eine dieser Verbindungen stellt ein schwerflüssiges Öl dar, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$; sein Siedepunkt beträgt bei gewöhnlichem Druck 265°. Ferner enthält die Kohle noch eine bei 256° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O$, die in ihren Eigenschaften den pflanzlichen Sterinen nahesteht.

Von konzentrierter Salpetersäure wird Josen in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen tritt jedoch heftige Reaktion ein, und das Josen geht vollkommen in Lösung. Ich habe solche Oxydationen unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, erhielt aber bei der Aufarbeitung immer nur zähe, zu einem Lack erstarrende Reaktionsprodukte, aus denen sich keine einheitlichen Körper isolieren ließen. Mit Permanganat in Schwefelsäure oder Eisessig tritt wohl Entfärbung und Braunsteinabscheidung auf, aber die Verarbeitung zeigte immer wieder, daß fast alles Josen noch unversehrt erhalten war, so daß also nur ein ganz geringer Teil davon, dieser aber sehr weitgehend, vielleicht bis zu Kohlensäure oxydiert worden ist. Auch mit Brom selbst oder gelöst in organischen Lösungsmitteln reagiert Josen in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen unter Brom-Wasserstoffentwicklung, woraus man mit ziemlicher Sicherheit den Schluß ziehen kann, daß im Josenmolekül Doppelbindungen nicht vorhanden sein dürften. Jedoch waren auch bei allen diesen Bromierungsversuchen die erhaltenen Produkte von unangenehmer, schmieriger oder lackartiger Beschaffenheit, die allen Bemühungen, einheitliche Körper zu fassen, widerstanden.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumkohle vermag das Josen keinen Wasserstoff anzulagern und gibt mit Ozon kein Ozonid.

Sämtliche Versuche der Dehydrierung mit metallischen Katalysatoren lieferten dickflüssige Öle, die auch in der Kältemischung nicht erstarrten und auf deren fraktionierte Destillation verzichtet werden mußte, da nur geringe Mengen des Josens zur Verfügung stehen.

Beim Versuche, das Josen mit Schwefel zu dehydrieren, konnte zwar kein Kohlenwasserstoff, wohl aber eine schwefelhaltige Verbindung isoliert werden, die insofern wichtig war, als erst durch sie die Anzahl der C-Atome im Josenmolekül eindeutig mit C_{20} festgestellt werden konnte. Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 198° (unkorr.) und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}S_3$, d. h. es werden wohl 6 Wasserstoffatome dem Josen entzogen, aber an deren Stelle treten drei Schwefelatome. Merkwürdigerweise konnte auch unter den verschiedensten Bedingungen der Schwefelschmelze immer nur diese Schwefelverbindung, niemals aber ein Kohlenwasserstoff aufgefunden werden.

Das optische Drehungsvermögen in benzolischer Lösung ist außerordentlich hoch. Der Wert für $[\alpha]_D^{19°}$ beträgt 436·6°.

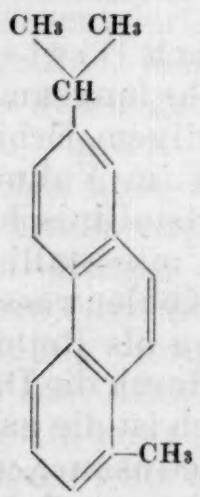
Den Eintritt von Schwefel bei der Schwefelschmelze ins Molekül beobachteten auch L. Ruzicka und M. Pfeiffer[7] bei der Dehydrierung von Elemol und Elemen, wobei sie eine Verbindung $C_{14}H_{18}S$ erhielten, die sie sich nach der Gleichung $C_{15}H_{24} + 3\,S = C_{14}H_{18}S + CH_3SH + H_2S$ entstanden denken.

Bei der Dehydrierung mit Selen nach Diels[8], wobei man bis 360° erhitzen muß, findet nur eine sehr langsame Abspaltung von Selenwasserstoff statt. Nach 40stündigem Erhitzen gewinnt man aus dem Reaktionsgemische einen im Vakuum destillierbaren Körper, dessen Mittelfraktion kristallinisch in der Vorlage erstarrt und der nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 89° (unkorr.) schmilzt. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich im Laufe der weiteren Untersuchung als Reten, was sowohl durch den Mischschmelzpunkt als auch durch die Darstellung des Retenchinons festgestellt wurde. Dadurch ist die nahe Verwandtschaft des Josens mit Fichtelit und Abietinsäure, die schon aus deren Vorkommen vermutet werden kann, durch seine Zusammensetzung selbst festgestellt.

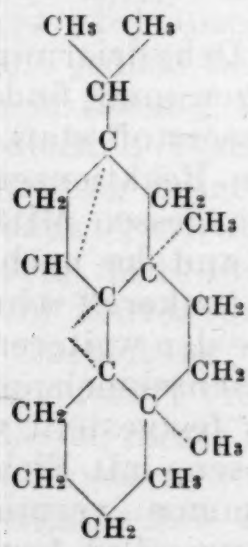
Über die Konstitution des Josens können nun folgende Schlüsse gezogen werden: Wegen der auffallenden Reaktionsträgheit des Josens gegenüber chemischen Agenzien, insbesondere Brom, ist die Anwesenheit von doppelten Bindungen

[7] Chem. Centr. 1926, II b, S. 2902.
[8] A. 459, S. 1.

sehr unwahrscheinlich. Auch bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumkohle, deren Wirksamkeit an anderen Präparaten geprüft war, nahm das Josen keinen Wasserstoff auf. Ebenso mißlangen die Versuche, ein Ozonid darzustellen, durchwegs, trotz Anwendung der von Harries empfohlenen Apparatur[9]. Wenn das Josen aber keine doppelten Bindungen enthält, so müssen in seinem Molekül wegen der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}$ vier Ringe vorhanden sein, weil der gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff mit 20 C-Atomen 42 H-Atome erfordert, also um acht mehr, als das Josen enthält, demnach die Summe der doppelten Bindungen und Ringe vier sein muß. Bei der Dehydrierung mit Selen erhält man Reten (Formel 1). Nach den bisherigen Erfahrungen treten bei Selenschmelzen Pyrosynthesen nicht auf, so daß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß das Skelett des Retens im Josen unverändert enthalten ist. Bei dieser Dehydrierung werden zwei Methylgruppen abgespalten. Die einfachste Annahme für deren Stellung ist die, daß sie sich an den in Formel 2 durch Linien angedeuteten tertiären Kohlenstoffatomen des mittleren Ringes befinden, weil nur durch diese Annahme deren leichte Abspaltung bei der Dehydrierung mit Selen zu erklären ist und weil zur Bildung des aromatischen Retenkernes aus der hydrierten Verbindung, dem Josen, ihre Abspaltung erforderlich ist. Die Stellung dieser zwei Methylgruppen an den vier tertiären Kohlenstoffatomen bedingt sechs verschieden mögliche Anordnungen; die bisherigen Untersuchungen bieten noch keine Anhaltspunkte, zwischen ihnen zu entscheiden.



Formel I.



Formel II.

Die größte Schwierigkeit bildet die Erklärung des schon oben erschlossenen vierten Ringes. Er kann kein Sechsring sein, weil die Bildung des Retens aus Josen durch die an und für sich

[9] Ann. *342*, S. 341.

sehr unwahrscheinliche Aufspaltung eines Sechsringes nicht erklärt werden kann. Da auch eine Doppelbindung trotz vieler darauf aufgewendeter Mühe nicht nachgewiesen werden konnte, so ist die Annahme die nächstliegende, daß dieser leicht aufsprengbare Ring im Josenmolekül ein durch Brückenbindung einem Sechsring eingegliederter Dreiring ist, wie solche auch in anderen Terpenen, bzw. Harzsäuren angenommen werden mußten (Wallach, Ann. chim. *359*, 265; Semmler, Ber. D. ch. G. *35*, 2045, Ber. D. ch. G. *36*, 4367; Virtanen, Ann. chim. *424*, 150.)

Experimenteller Teil.

Schwefelschmelze des Josens.

5 *g* Josen werden mit 5 *g* Schwefel in einem langhalsigen Kölbchen auf 260° erhitzt und die Temperatur im Verlaufe einer halben Stunde auf 280° gesteigert. Zum Erhitzen bedient man sich vorteilhaft eines Luftbades, das aus einem abgesprengten Becherglase besteht, wie es später bei der Selenschmelze näher beschrieben ist. Man erhitzt so lange, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr an der Mündung des Kölbchens entzünden läßt, was etwa 1—1½ Stunden dauert. Man gießt die noch warme Schmelze in 50 cm^3 Benzol und wäscht das Kölbchen noch mit heißem Benzol aus. Nach dem Abdestillieren des Benzols kocht man den Rückstand mit 500 cm^3 Äther aus, filtriert vom Ungelösten ab und fällt mit einer ätherischen Lösung von 5 *g* Quecksilberchlorid. Dabei scheidet sich eine Doppelverbindung der Substanz $C_{20}H_{28}S_3$ mit Quecksilberchlorid in leicht filtrierbarer Form ab. Man filtriert, wäscht mit Äther nach, schwemmt dann den Filterrückstand in Äther auf und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Man filtriert vom entstandenen Quecksilbersulfid ab, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand in wenig heißem Benzol und fügt dieselbe Menge heißen Alkohols zu. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich dann der Körper in gelben bis braungelben Nadeln ab. Ausbeute 3·5 *g*. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Benzol-Alkohol erhält man ihn in prächtig glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 198° (unkorr.) schmelzen. Um die Substanz absolut analysenrein zu erhalten, ist es zur Entfernung der letzten Spuren von Schwefel, die sehr hartnäckig anhaften, vorteilhaft, ihn in einem gewöhnlichen, geraden Glasrohr bei 210° im Vakuum von 14 *mm* zu sublimieren. Der Körper sublimiert dann in glänzenden Nädelchen analysenrein an. Die Substanz ist löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther und sehr schwer löslich in Alkohol und Azeton. Fügt man eine alkoholische Quecksilberchloridlösung zur alkoholischen Lösung der Substanz in der Hitze zu, so erhält man beim Abkühlen eine nur sehr schwer kristallisierende Doppelverbindung in kleinen gelben Drusen. Da die Substanz zuerst immer ölig ausfällt und

erst nach längerem Stehen kristallisiert, lieferten die Analysen keine Werte, die auf ein stöchiometrisches Verhältnis schließen lassen, sondern nur solche, die ungefähr ein Verhältnis von 1 : 1·5 von Schwefelkörper zu Quecksilberchlorid errechnen ließen.

5·364 *mg* Substanz gaben 3·80 *mg* H_2O und 12·95 *mg* CO_2
4·398 *mg* „ „ 3·06 *mg* H_2O „ 10·61 *mg* CO_2
4·443 *mg* „ „ 8·52 *mg* $BaSO_4$
4·950 *mg* „ „ 9·45 *mg* $BaSO_4$
0·776 *mg* „ 3·592 *mg* Kampfer gaben eine Depr. von 22° ($K = 38$)
0·119 *mg* „ 4·709 *mg* „ „ „ „ „ 25° ($K = 38$).

Ber. für $C_{20}H_{28}S_3$: 364·4 Mol.-G.; H 7·64; C 65·89; S 26·40 %.
Gef.: 373, 387 Mol.-G.; H 7·93, 7·79; C 65·84, 65·72; S 26·35, 26·22 %.

0·02903 *g* Substanz; 1·057 *g* Benzol, $d = 0{\cdot}8817$, $t = 19°$, $\alpha = -10{\cdot}29°$ $[\alpha]_D^{19°} - 436{\cdot}6°$.

Dehydrierung mit Selen.

3 *g* Josen und 6 *g* Selen werden durch 40 Stunden in einem langhalsigen Kölbchen auf 360—380° erhitzt. Im Kölbchen steckt vorteilhaft mittels eines eingekerbten Korkes ein mit Wasser gefülltes Glasrohr, das verhüten soll, daß zuviel Josen mit dem gebildeten Selenwasserstoff entweicht. Nach dem Abkühlen löst man den Kölbcheninhalt in Benzol, destilliert das Benzol, welches noch ziemlich viel Selen und braune Massen enthält, ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf. Der Alkohol wird wiederum abdestilliert und der nur mehr schwachgelb gefärbte, dickflüssige Rückstand (Ausbeute 2·3 *g*) im Vakuum destilliert. Da bei der Destillation auch ein schon im Destillationsrohr festwerdender Körper überdestilliert, verwendet man zweckmäßig ein Kölbchen [10], wie es Fig. 1 zeigt, da man sonst Schwierigkeiten bei der Destillation hat. Die Kapillare muß äußerst fein sein, da sonst zu starkes Schäumen eintritt.

Das Destillationskölbchen muß in seinen Proportionen und Winkeln genau angefertigt sein und gestattet dann, kleinere Flüssigkeitsmengen im Vakuum fraktioniert zu destillieren, weil man das Destillat aus der Vorlage leicht ausgießen und mit dem Lösungsmittel ausspülen kann, ohne daß der flüssige Rückstand Gefahr läuft, mit dem Destillate ausgegossen zu werden, oder daß das Destillat Gelegenheit hätte, zurückzufließen. Zur Destillation soll das Kölbchen nicht mehr als bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt sein.

Zum Erhitzen des Kölbchens bedient man sich am besten des in der Figur 10 angedeuteten Luftbades, das im wesentlichen aus einem abgesprengten Becherglase besteht. Dieses steht auf einem grobmaschigen Drahtnetz, welchem in einem Abstande von 2 *cm* ein engmaschiges folgt, wodurch eine gleichmäßige Temperatur im Innenraum des Glaszylinders erreicht wird. Die Badtemperatur soll etwa 30° höher sein als die Innentemperatur.

[10] Zu beziehen bei Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

Man destilliert zuerst bis 190° Innentemperatur. Dann unterbricht man, löst das in der Vorlage befindliche, dickflüssige Öl mit heißem Alkohol heraus und unterwirft es nach dem Abdestillieren des Alkohols noch einmal der Selenschmelze, wodurch man wieder beträchtliche Mengen des festen Dehydrierungsproduktes erhalten kann. Den Rückstand destilliert man unter langsamer Steigerung der Temperatur bis 220—230° weiter und erhält ein Destillat, das in der Vorlage zu einer butterartigen Masse erstarrt, die mit Alkohol herausgelöst wird. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein dickes Öl, das alsbald

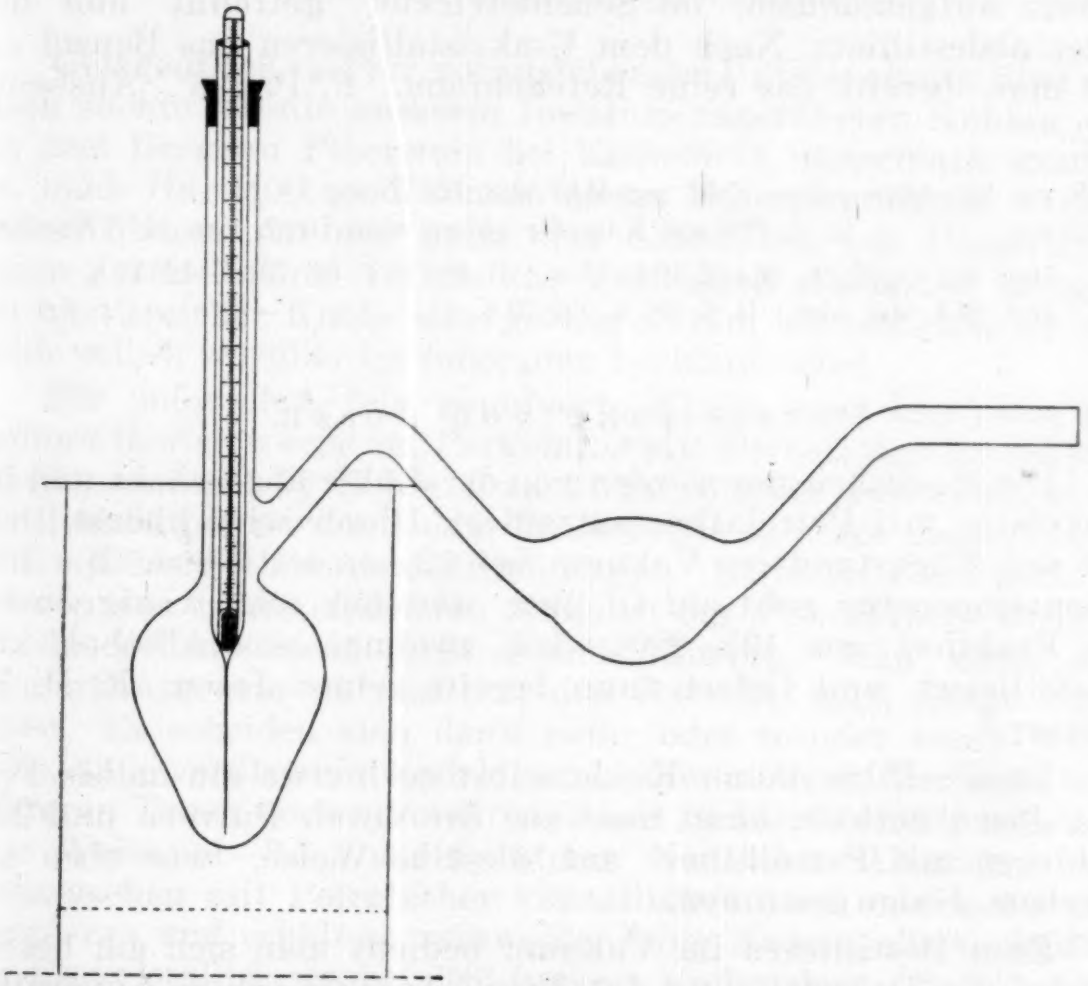


Fig. 1.

erstarrt. Man preßt nun auf Tontellern ab, was unbedingt notwendig ist, da das begleitende Öl durch Umkristallisieren nur unter großen Verlusten entfernt werden kann, löst die reinweiß zurückbleibenden Kristalle in heißem Alkohol und filtriert zur Entfernung der Tonteilchen. Beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Blättchen von Reten aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 98° (unkorr.) schmelzen. Ausbeute an reiner Substanz 0·4 *g*.

3·754 *mg* Substanz gaben 2·65 *mg* H_2O und 12·72 *mg* CO_2
5·325 *mg* „ „ 3·68 *mg* H_2O „ 18·05 *mg* CO_2.
0·481 *mg* Substanz in 4·508 *mg* Kampfer gaben eine Depr. von 17° ($K = 38$)
0·213 *mg* „ „ 1·184 *mg* „ „ „ „ „ 21° ($K = 38$).

Ber. für $C_{18}H_{18}$: 234. Mol.-Gew.; H 7·75; C 92·24%.
Gef.: 228, 239 Mol.-Gew.; H 7·90, 7·75; C 92·41, 92·45%.

Retenchinon.

2 *g* Reten werden in 200 cm^3 Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und 50 cm^3 gesättigte Permanganatlösung zugegeben. Man beläßt bis zum Verschwinden des abgeschiedenen Braunsteines am Wasserbade, was ungefähr 4 Stunden dauert, und destilliert dann den Eisessig im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit viel Äther und einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter getrennt und der Äther abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man bereits das reine Retenchinon. F. P. 198°. Ausbeute 0·8 *g*.

4·585 *mg* Substanz gaben 2·62 *mg* H_2O und 13·75 *mg* CO_2
0·502 *mg* „ in 3·479 *mg* Kampfer gaben eine Depr. von 21° ($K = 38$).
Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$ 264·2 Mol. Gew.; H 6·11, C 81·79, O 12·11%.
Gef. 261 Mol.-Gef.: H 6·39, C 82·79%.

Darstellung von Josen.

Die Hartitkrusten werden von der Kohle abgeschabt und im Perkolator mit Petroläther extrahiert. Dieser wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 12 *mm* destilliert. Bis 195° Innentemperatur geht ein Öl über und nur sehr wenig Josen. Die Fraktion von 195—220° wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert und liefert dann bereits reines Josen. F. P. 74° (unkorr.).

Da die Pibersteiner Kohle selbst noch etwa ein halbes Prozent Josen enthält, kann man aus ihr durch Pulvern und Extrahieren mit Petroläther auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, Josen gewinnen.

Zum Destillieren im Vakuum bedient man sich am besten der bei der Dehydrierung des Josens beschriebenen Apparatur.

Über drei aus steirischen Braunkohlen extrahierbare Verbindungen

von

Dr. Arnulf Soltys, Assistenten am Institute

Aus dem Medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz
(Vorstand Prof. Dr. Fritz Pregl)

Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929

Gelegentlich meiner voranstehenden Untersuchung über das Josen suchte ich die unserem Institute zugeführten Kohlen, die aus dem Bergbau Piberstein bei Köflach in Steiermark stammten, nach Hartit ab und konnte dieses Mineral auch als weißen Anflug finden, der mir nach dem Abschaben zur Darstellung reinen Josens diente. Da die zur Verfügung stehenden Mengen von hartitreicher Kohle sehr gering waren, untersuchte ich die Kohle selbst, worüber im folgenden berichtet wird.

Die möglichst fein gepulverte Kohle aus dem oben genannten Revier wurde im Perkolator mit Petroläther extrahiert, wobei man auf 1 *kg* Kohle etwa 3 *l* Petroläther anwenden muß. Der Petroläther wird auf dem Wasserbade so lange abdestilliert, als die Flüssigkeit noch deutlich siedet. Es bleibt dann noch so viel von den höher siedenden Anteilen des Petroläthers zurück, daß das gelöste Josen nicht auskristallisiert. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab und läßt den Extrakt noch einige Tage stehen. Es scheiden sich dann mehr oder minder rasch feine, weiße, sich verfilzende Nadeln aus, die sich im Verlaufe von mehreren Tagen noch vermehren. Aus 1 *kg* Kohle erhält man auf diese Weise 0·1—0·3 *g* der Substanz. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Petroläther kristallisiert man am besten aus Benzol um und erhält so reinweiße, feine Nadeln, die nach öfterem Umkristallisieren bei 256° (unkorr.) schmelzen. Die Substanz ist sehr wenig löslich in Alkohol, Azeton und Petroläther, etwas leichter löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Sie ist optisch aktiv; der Wert für $[\alpha]$ in benzolischer Lösung beträgt $-19{\cdot}1°$. Die Analysen zeigten, daß es sich um eine sauerstoffhaltige Verbindung handelt, die nach ihrer Formel $C_{30}H_{50}O$ den Sterinen nahesteht.

Durch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung allein kann die Formel nicht sichergestellt werden. Sie kann auch $C_{29}H_{48}O$ oder $C_{31}H_{52}O$ lauten.

Bei Ausführung der Reaktion nach Salkowsky färbt sich die Schwefelsäureschichte schwach gelb, die Chloroformschichte bleibt farblos; an der Berührungsstelle der beiden Schichten bildet sich ein etwas stärker gelb bis rot gefärbter Ring. Auch die Reaktion von Liebermann-Burchard

gibt nur eine gelbe Färbung der Schwefelsäureschichte, die sich ebenso wie bei der Reaktion nach **Salkowsky** auch nach langem Stehen nicht ändert. Durch Digitonin in alkoholischer Lösung ist die Substanz nicht fällbar.

Ich konnte diesen Körper auch als Belag an Kohlenstücken finden, der sich von den meist schneeweißen Hartitanflügen dadurch unterscheidet, daß er im Gegensatz zu diesem nur gelbliche Krusten an den Querrissen der Kohle bildet, die beim Erwärmen mit einer Flamme wohl zerfließen, aber auch noch ungelöste Anteile der Substanz enthalten, während Hartitkrusten dabei sofort in ein homogenes Öl übergehen.

Analysen: Ber. für $C_{30}H_{50}O$: C 84·42, H 11·81 %, Mol.-Gew. 426·6.
Gef.: C 84·67, C84·60, H 11·66, 11·85 %. Mol.-Gew. 418, 452.

4·674 *mg* Substanz gaben 14·51 *mg* CO_2, 4·87 *mg* H_2O
5·097 *mg* „ „ 15·81 *mg* CO_2, 5·40 *mg* H_2O
0·374 *mg* „ „ gelöst in 1·890 *mg* Kampfer (C = 38), erniedrigten den Schmelzpunkt um 18°.
0·668 *mg* Substanz gaben gelöst in 2·952 *mg* Kampfer (C = 38), erniedrigten den Schmelzpunkt um 19·5°.
0·01853 *g* Substanz, gelöst in 1·6140 *g* Benzol, bei 22°, im 1 Dezimeterrohr drehten um — 0·19° links, $[\alpha]_D^{22^0} = -19{\cdot}1^0$.

Der von der sterinähnlichen Substanz befreite Extrakt wird zuerst am Wasserbade im Vakuum destilliert, wobei erst gegen 100° die letzten Anteile des Petroläthers übergehen. Man entfernt den bis dahin überdestillierten Anteil und destilliert bis 180° Innentemperatur weiter. Dabei geht ein Öl über, das nach mehrmaliger Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck bei 265° destilliert und die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ zeigt. Die Dichte bei 22° beträgt 0·8994. Das Öl vermag Brom in der Kälte nicht zu addieren und gibt keine Permanganatreaktion, so daß die Anwesenheit von doppelten Bindungen sehr unwahrscheinlich ist. Nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften handelt es sich um ein vollständig hydriertes Sesquiterpen. Das Terpen ist optisch aktiv. $[\alpha]^{22} = +5{\cdot}62^0$. 1 *kg* Pibersteiner Kohle enthält davon etwa 5—10 *g*. Jedoch erhält man manchmal auch viel ölreichere Kohle, die schon äußerlich, auch im Anstehenden, durch einen fettigen Glanz erkennbar ist.

Ber. für $C_{15}H_{26}$: C 87·29, H 12·70 %, Mol.-Gew. 206·3.
Gef.: C 87·12, 87·33, H 12·86, 12·78 %, Mol.-Gew. 206.

7·102, 3·170 *mg* Substanz gaben 22·69, 10·15 *mg* CO_3, 8·35, 3·62 *mg* H_2O.
Im 5-*cm*-Rohr gab das Öl bei 22° eine Drehung von + 2·53°, $d = 0{\cdot}8994$, $[\alpha]_D^{22} = +5{\cdot}62^0$.

Die Fortsetzung der Destillation bis 250° ergibt ein Destillat, das schon in der Vorlage teilweise erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den bei 74° (unkorr.) schmelzenden Kohlenwasserstoff Josen liefert, über dessen Eigenschaften und Konstitution im vorstehenden ausführlich berichtet worden ist. An Josen enthält die Kohle ungefähr 10 *g* auf 1 *kg*.

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

V. Das Dimethylentriphenylcarbinoldiketon

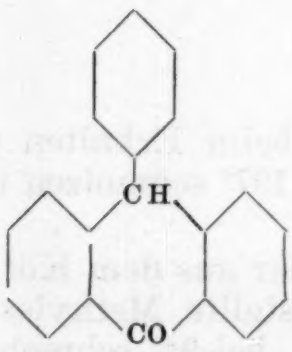
Von

Richard Weiß und Josef Reichel

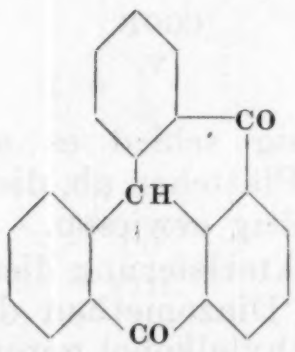
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

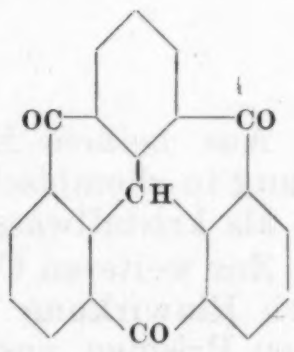
Durch die Darstellung des Trimethylentriphenylmethantriketons haben Weiß und Korczyn[1] den Endkörper einer Verbindungsreihe kennengelehrt, deren Glieder sich vom Triphenylmethan durch Einfügung einer steigenden Zahl von Carbonylgruppen ableiten lassen. Während die erste Stelle dieser Folge durch das schon lange bekannte 9-Phenylanthron (I) besetzt war, fehlte noch für die zweite der Repräsentant, als wir unsere Arbeit begannen. Der unerwartet große Abstand, der die Eigenschaften des Trimethylentriphenylmethantriketons (III) von jenen des 9-Phenylanthrons (I) trennt, reizte uns besonders, das noch ausständige Glied II der Entwicklung kennenzulernen.



I.



II.



III.

Der für die Erreichung dieses Zweckes geeignete synthetische Weg schien uns schon durch die oben erwähnte Arbeit von Weiß und Korczyn vorgezeichnet zu sein.

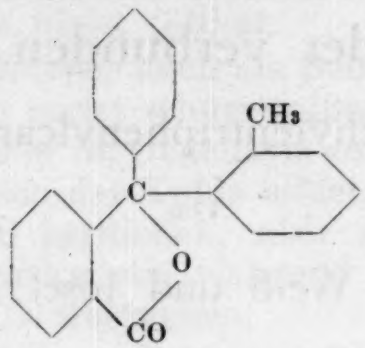
Ostersetzer[2] konnte feststellen, daß die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf *o*-Benzoylbenzoesäure die Bildung von Phenylmethylphthalid veranlaßt. In Anlehnung an

---

[1] Weiß und Korczyn, Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 207, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *133*, 1924, S. 207; Chem. Centr. 1925, II, S. 1719.

[2] Ostersetzer, Monatsh. Chem. *34*, 1913, S. 795, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *122*, 1913, S. 795; Chem. Centr. 1913, II, S. 678.

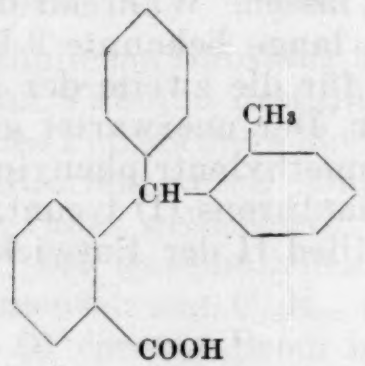
diese Beobachtung brachten wir *o*-Tolylmagnesiumbromid mit der gleichen Säure zur Reaktion und erhielten so das Phenyl-



IV.

o-tolyl-phthalid (IV), das, aus Eisessig umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 120° lieferte.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ging diese Verbindung in das Benzol-*o*-toluol-phthalin (V) über.

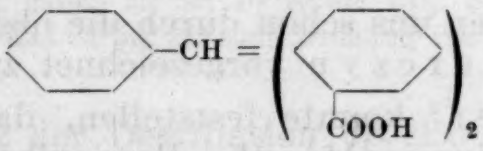


V.

Aus heißem Eisessig schied es sich beim Erkalten der Lösung in rhombischen Plättchen ab, die bei 197° schmolzen und sich als kristallwasserhaltig erwiesen.

Zur weiteren Charakterisierung diente der aus dem Körper durch Einwirkung von Diazomethan dargestellte Methylester, dessen Prismen, aus Methylalkohol gereinigt, bei 94° schmolzen.

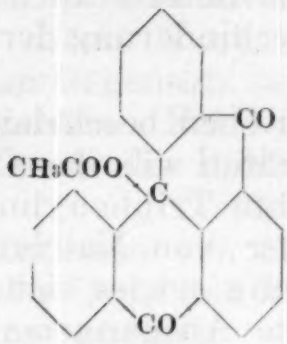
In wässeriger Lösung ließ sich das Natriumsalz des Phthalins durch Kaliumpermanganat zur Triphenylmethan-2, 2'-



VI.

dicarbonsäure (VI) oxydieren, die durch Umlösen aus Eisessig in Essigsäure enthaltenden Platten vom Schmelzpunkte 214 bis 215° gewonnen wurde. Ein Versuch zur Veresterung derselben führte bloß zu einem amorphen Körper.

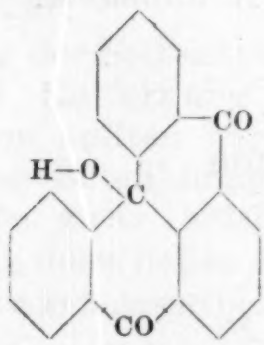
Die Kristallessigsäure enthaltende Dicarbonsäure gab, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd das Azetylderivat des Dimethylentriphenylcarbinoldiketons (VII).



VII.

Die Schwefelsäure bewirkte also gleichzeitig neben der Wasserabspaltung und dem zweifachen Ringschluß auch die Oxydation des am zentralen Methankohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatoms zur Hydroxylgruppe, die weiterhin mit der vorhandenen Essigsäure die Esterbildung veranlaßte. Das kristallisierte Produkt war schwach rosa gefärbt und schmolz bei 230°.

Kochen mit alkoholischem Kali verseifte die Verbindung zum Dimethylentriphenylcarbinoldiketon (VIII), das, aus Alkohol umkristallisiert, sich bei 232° verflüssigte.



VIII.

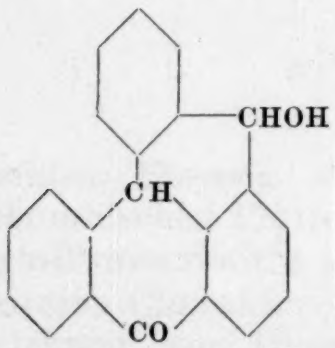
Die vom Kristalleisessig befreite Dicarbonsäure lieferte, mit dem oben erwähnten Kondensationsmittel behandelt, direkt das freie Carbinol VIII.

Da wir vor allem bestrebt waren, das entsprechende Methanderivat II darzustellen, versuchten wir eine Kondensierung anzuwenden, bei der eine Oxydationserscheinung nicht zu erwarten war. Das durch Behandlung mit Thionylchlorid aus der getrockneten Dicarbonsäure erhaltene Produkt wurde, in Schwefelkohlenstoff gelöst, der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterworfen. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemenges schied sich ein anfänglich schwach gefärbter Körper ab, der sich bei mehrmaligem Umlösen aus Alkohol allmählich entfärbte, um schließlich farblose, bei 232° schmelzende Prismen

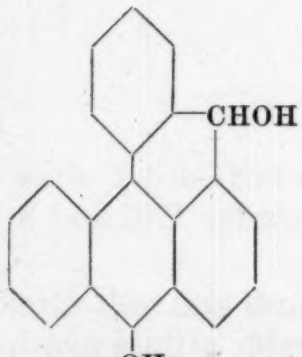
zu bilden. Diese Verbindung ergab, mit dem aus dem Azetylderivat VII erhaltenen Produkte vermischt, den gleichen Schmelzpunkt, und auch der analytische Befund erwies wieder das Vorhandensein des Carbinols VIII.

Das gleiche Ergebnis lieferte auch eine Kondensation mit Schwefelsäure, der zur Verhinderung der Oxydation Aluminiumfeile zugesetzt wurden.

Da wir also auf den eben beschriebenen Wegen unser Ziel nicht erreichten, versuchten wir, das Carbinol VIII durch Reduktion in das gewünschte Triphenylmethanderivat II zu verwandeln. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf die in Alkohol gelöste Verbindung erwies sich als unwirksam; es resultierte das unveränderte Ausgangsmaterial. Erst die Anwendung von Jodwasserstoffsäure veränderte den Körper durch Austausch der zentralen Hydroxylgruppe gegen ein Wasserstoffatom und Umwandlung einer Carbonylgruppe in eine sekundäre Alkoholgruppe. Die aus Alkohol in gelblichen Nadeln sich abscheidende Verbindung schmolz von 241—242° und war in verdünntem wässerigem Alkali und Ammoniak löslich, wodurch sich ihr saurer Charakter anzeigte. Auf Zusatz von Eisenchlorid fällt aus der wässerig-ammoniakalischen Lösung der Verbindung ein hellgelbes Eisensalz aus. Die Eigenschaften und die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung lassen diesem Körper nur die Konstitution eines Dimethylentriphenylmethanketonols IX zuordnen, das durch tautomere Atomwanderung sich zu einem Anthranolderivat X umlagert.

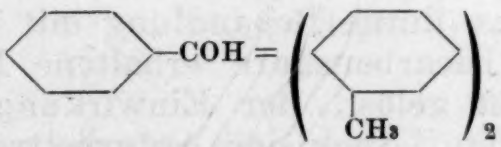


IX.



X.

Bevor wir die *o*-Benzoylbenzoesäure als Ausgangsmaterial für unsere Synthese verwendeten, versuchten wir, durch Umsetzung des Benzoesäureäthylesters mit *o*-Tolylmagnesiumbromid zum Phenyl-di-*o*-tolylcarbinol XI



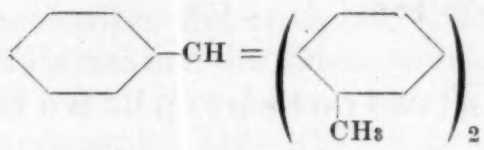
XI.

zu gelangen, das wir weiterhin zur Triphenylmethan-*o*-dicarbonsäure VI zu oxydieren beabsichtigten.

Das Phenyl-di-*o*-tolylcarbinol ließ sich ohne Schwierigkeiten auf dem angegebenen Wege darstellen. Zur Reinigung wurde es im Vakuum destilliert, wobei es sich unter 16 *mm* Druck bei 210—213° verflüchtigte und nach langem Stehen eine weiche, von Kristallen durchsetzte Masse bildete.

Die Behandlung dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat lieferte jedoch im Gegensatz zu den Angaben von Cook[3] kein brauchbares Ergebnis. Bei keinem unserer mehrfachen Oxydationsversuche konnte die Bildung einer Säure beobachtet werden.

Als wir durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoffgas in eine Schmelze des Carbinols XI die Hydroxylgruppe desselben durch Brom zu ersetzen versuchten, entstand unerwarteterweise das Phenyl-di-*o*-tolylmethan XII.



XII.

In diesem Falle erwies sich also der Bromwasserstoff als Reduktionsmittel. Der Kohlenwasserstoff konnte auch durch Erhitzen des Carbinols mit Zink und Salzsäure erhalten werden. Er bildete, aus Eisessig umgelöst, farblose Kristalle, die bei 104° schmolzen. Unter einem Druck von 12 *mm* verflüchtigte sich die Verbindung von 180—185°.

Durch Chlorierung der Seitenketten dieses Körpers, darauffolgende hydrolytische Entfernung des Halogens und daran anschließende Oxydation hofften wir, zur Dicarbonsäure zu gelangen. Aber auch diese Bemühungen waren nicht von Erfolg begleitet. Wir konnten zwar kristallisierte Halogensubstitutionsprodukte gewinnen, doch ließen sie sich nicht zu definierten halogenfreien Verbindungen verarbeiten.

Versuchsteil.

Phenyl-*o*-tolyl-phthalid (IV).

Zu einer aus 35 *g* *o*-Bromtoluol und 3·65 *g* Magnesium bereiteten absolut ätherischen Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid ließen wir unter Eiskühlung eine Lösung von 11·5 *g* *o*-Benzoylbenzoesäure[4] in 100 cm^3 absolutem Äther zufließen, wobei sich ein Niederschlag abschied. Zur Vervollständigung der

[3] J. W. Cook, Journ. Chem. Soc. London *58—65*, 1928; Chem. Centr. 1928, I, S. 1527.

[4] Sie wurde nach der von Rubidge und Qua angegebenen Methode (Journ. Amer. Chem. Soc. *36*, S. 733) dargestellt und das Kristallwasser durch Erhitzen auf dem Wasserbade und nachheriges Umkristallisieren aus Xylol entfernt. Die Säure schmolz bei 125°.

Reaktion wurde das Gemenge noch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht zersetzten wir den Kolbeninhalt mit Eiswasser und Salzsäure. Die ätherische Schicht hinterließ beim Abdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, aus dem die flüchtigen Nebenprodukte durch Wasserdampf entfernt wurden. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich durch Kochen mit wässeriger, verdünnter Kalilauge geringe Mengen saurer Verunreinigungen entziehen. Dem getrockneten, in Alkali unlöslichen Produkt entzogen wir durch Behandeln mit kaltem Benzol harzige Bestandteile, worauf es, auf Eisessig mehrmals umgelöst, Kristalle vom Schmelzpunkt 120° ergab. Ausbeute 14 *g*.

0·1561 *g* Substanz gaben 0·0747 *g* H_2O und 0·4515 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$, H_2O: H 5·70, C 79·21%.
Gef.: H 5·36, C 78·88%.

Benzol-*o*-toluol-phthalin (V).

Eine siedende Lösung von 12 *g* des Phenyl-*o*-tolyl-phthalids in 200 cm^3 Alkohol wurde im Laufe von 4—5 Stunden allmählich mit 300 *g* 3%igem Natriumamalgam versetzt und hierauf noch 3—4 Stunden unter Rückfluß weiter erhitzt. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der fast vollständig von Wasser aufgenommen wurde. Geringe Verunreinigungen ließen sich durch Filtrieren entfernen und beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure schied sich das Phthalin als weißer Niederschlag ab. Aus Eisessig umkristalliiert, wurde das Blättchen vom Schmelzpunkt 197° erhalten. Ausbeute an Rohprodukt 12 *g*, nach dem Umkristallisieren 8 *g*.

0·1525 *g* Substanz gaben 0·0827 *g* H_2O und 0·4374 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{18}O_2$, H_2O: H 6·30, C 78·71%.
Gef.: H 6·07, C 78·23%.

Das Natriumsalz kristallisiert aus konzentrierter Lauge in glänzenden Blättchen.

Methylester des Benzol-*o*-toluol-phthalins.

1 *g* der Monocarbonsäure wurde mit einer absolut ätherischen Diazomethanlösung versetzt, zu deren Bereitung 3 cm^3 Nitrosomethylurethan verwendet wurden. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht und hierauf der Äther und das überschüssige Diazomethan abdestilliert. Der nach kurzer Zeit erstarrte Rückstand ergab, aus Methylalkohol umkristallisiert, Prismen vom Schmelzpunkt 94°. Ausbeute quantitativ.

0·1468 *g* Substanz gaben 0·0804 *g* H_2O und 0·4479 *g* CO_2.
Ber. für $C_{22}H_{20}O_2$: H 6·38, C 83·50%.
Gef.: H 6·13, C 83·21%.

Triphenylmethan-2,2′-dicarbonsäure (VI).

6 *g* des Phthalins wurden unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst und im Laufe von 3—4 Stunden mit einer wässerigen Lösung von 8 *g* Kaliumpermanganat unter stetem Erhitzen auf dem Wasserbade versetzt. Nach weiteren 3—4 Stunden war die Oxydation beendet. Der Überschuß an Permanganat ließ sich durch Zusatz von Alkohol zerstören. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde zur Reduktion eventuell vorhandener Carbinolcarbonsäure mit 60 *g* 3% igem Natriumamalgam auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Die vom Quecksilber dekantierte, erkaltete Lösung schied beim Versetzen mit Salzsäure die Dicarbonsäure ab. Der Niederschlag liefert nach dem Trocknen am Wasserbade farblose Platten vom Schmelzpunkt 214—215°. Zur Analyse wurde die Verbindung dreimal aus Eisessig umkristallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0·1132 *g* Substanz gaben 0·0499 *g* H_2O und 0·3159 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{16}O_4$: H 4·86, C 75·87%.
Gef.: H 4·93, C 76·11%.

Triphenylmethan-2,2′-dicarbonsäuredimethylester (VI).

0·4 *g* der Dicarbonsäure wurden in der bei der Methylierung des Benzol-*o*-toluol-phthalins beschriebenen Weise mit Diazomethan behandelt, wobei 3 cm^3 Nitrosomethylurethan zur Anwendung kamen. Alle Versuche, den zähflüssigen Rückstand zur Kristallisation zu veranlassen, blieben erfolglos.

Dimethylendiketontriphenylcarbinolessigsäureester oder Dimethylentriphenylcarbinoldiketonazetat (VII).

1 *g* der aus Eisessig umkristallisierten Dicarbonsäure wurde mit 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade auf 70—90° erhitzt, wobei sich die anfangs gelbe Farbe der Lösung über Blaugrün in Tiefblau verwandelte und Schwefeldioxydentwicklung eintrat. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 30 cm^3 Wasser eingetragen. Es schied sich ein schmutzigbrauner Niederschlag ab, während die Lösung sich violett färbte.

Aus heißem Eisessig scheidet sich der Körper beim Erkalten der Lösung in Prismen vom Schmelzpunkt 230° aus. Auch Pyridin und Pyridin-Wassergemische können zur Reinigung angewendet werden. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Die Verbindung ist blaßrosa gefärbt und löst sich nicht in Lauge. Beim Erhitzen im Vakuum auf 184° trat Sublimation ein und an den kühlen Stellen des Gefäßes setzten sich farblose Kristalle ab.

Für die Analyse wurde die aus Eisessig dreimal umkristallisierte Verbindung im Vakuum bei 100° getrocknet.

0·1490 *g* Substanz gaben 0·0560 *g* H_2O und 0·4244 *g* CO_2.
Ber. für $C_{23}H_{14}O_4$: H 3·98, C 77·94%.
Gef.: H 4·23, C 77·68%.

Der Körper wurde mit wässerigem Alkohol erhitzt und aus Alkohol umkristallisiert; er schmolz wieder bei 230°. Auch dieses Produkt wurde für die Analyse, wie oben beschrieben, getrocknet.

0·1524 *g* Substanz gaben 0·0525 *g* H_2O und 0·4348 *g* CO_2.
Ber. für $C_{23}H_{14}O_4$: H 3·98, C 77·94%.
Gef.: H 3·86, C 77·81%.

Verseifung des Dimethylentriphenylcarbinoldiketonazetats.

Eine Aufschlämmung von 0·5 *g* des Azetylproduktes in 35 cm^3 10%igem alkoholischem Kali wurde zur Verseifung drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Allmählich ging der Niederschlag mit brauner Farbe in Lösung. Sodann wurde der größte Teil des Alkohols am Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit 100 cm^3 Wasser versetzt. Konzentrierte Salzsäure schied aus der filtrierten klaren Lösung eine hellrosa gefärbte Verbindung aus, die nach dem Absaugen aus viel Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 232° lieferte. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte nur geringe Depression. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° im Vakuum getrocknet.

0·1523 *g* Substanz gaben 0·0515 *g* H_2O und 0·4496 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 3·78, C 80·51%.

Darstellung des Dimethylentriphenylcarbinoldiketons (VIII) aus der getrockneten Dicarbonsäure.

0·5 *g* der Dicarbonsäure wurden durch dreistündiges Erhitzen auf 100° im Vakuum von der Kristallessigsäure befreit und sodann der Wasserabspaltung mit konzentrierter Schwefel-

säure unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen. Wieder konnte die Entwicklung von Schwefeldioxyd festgestellt werden. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 232° erhalten; das Produkt erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Verseifungsprodukt. Auch hier wurde für die Analyse bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz verwendet.

4·600 *mg* Substanz gaben 1·596 *mg* H_2O und 13·596 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 3·88, C 80·61%.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Triphenylmethan-2,2′-dicarbonsäurechlorid.

2·5 *g* der im Vakuum getrockneten Dicarbonsäure wurden mit 30 *g* Thionylchlorid übergossen und unter Feuchtigkeitsausschluß am Wasserbade einige Zeit gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Nachdem keine weitere Zersetzung des Thionylchlorids mehr erfolgte, wurde der Überschuß des Lösungsmittels unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb ein kristallisierter Körper zurück, der, in 70 cm^3 Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Zusatz von 4 *g* Aluminiumchlorid durch 3 bis 4stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht wurde. Die anfangs lichte Farbe der Lösung ging in ein lichtes Blau über. Von der über Nacht stehengelassenen Mischung wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das so erhaltene grünblaue Reaktionsprodukt ergab, aus Alkohol umgelöst, farblose, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 231°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Diketocarbinol zeigte keine Depression.

0·1508 *g* Substanz gaben 0·0505 *g* H_2O und 0·4452 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 3·75, C 80·52%.

Behandlung der Dicarbonsäure mit Schwefelsäure in Gegenwart von Aluminiumfeilen.

Auf 0·5 *g* getrockneter Säure wurden in Gegenwart von 2 *g* Aluminiumfeilen 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure bei 50 bis 60° eine Stunde einwirken lassen, wobei sich das Gemenge tiefblau färbte. Beim Eingießen in Wasser fiel die Substanz als hellgrüner Niederschlag aus. Das abgesaugte Gemenge gab an siedenden Alkohol seinen organischen Bestandteil ab und aus der eingeengten Lösung schied sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt in Prismen vom Schmelzpunkt 232° ab. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Diketocarbinol wies keine Depression auf.

4·522 *mg* Substanz gaben 1·710 *mg* H_2O und 13·238 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3$: H 3·88, C 80·74%.
Gef.: H 4·23, C 79·84%.

Einwirkung von Natriumamalgam auf das Diketocarbinol.

In eine auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzte Lösung von 0·4 *g* des Diketocarbinols in 150 cm^3 Alkohol wurden im Laufe von 2 Stunden 80 *g* 3% iges Natriumamalgam allmählich eingetragen und hierauf 2—3 Stunden weiter erhitzt. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung gab beim Verdampfen des Alkohols einen Rückstand, der in 100 cm^3 heißem Wasser aufgenommen wurde. Die von Ungelöstem durch Filtrieren gereinigte Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure tropfenweise gefällt. Die weiße, flockige Abscheidung ergab aus Alkohol mikroskopische Kristalle. Beim wiederholten Umkristallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt der Verbindung von 180 auf 232°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Erniedrigung.

Reduktion des Dimethylentriphenylcarbinoldiketons mit Jodwasserstoffsäure.

Eine Aufschlämmung von 1 *g* Diketocarbinol in 5 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1·7 schied nach 5stündigem Kochen unter Rückfluß beim Eingießen in Wasser einen gelben Körper ab, der zur Entfernung des anhaftenden Jods mehrere Stunden mit schwefeliger Säure digeriert wurde. Das so erhaltene Produkt ergab beim Umlösen aus Alkohol gelbliche Nadeln, die bei 241—242° schmolzen. Eine Mischung mit dem Ausgangsmaterial schmolz um 25° tiefer.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0·1313 *g* Substanz gaben 0·0568 *g* H_2O und 0·4076 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{14}O_2$: H 4·73, C 84·53%.
Gef.: H 4·84, C 84·66%.

Die Verbindung in verdünntem Ammoniak und in verdünnter, wässeriger Natronlauge löslich. Auf Zusatz eines Überschusses konzentrierter Lauge scheidet sich das Phenolat ab; beim Verdünnen mit Wasser geht es wieder in Lösung.

Darstellung des Phenyl-di-*o*-tolylcarbinols (XI).

Eine aus 160 *g* *o*-Bromtoluol und 21·5 *g* Magnesium bereitete absolut ätherische Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid ließen wir in eine absolut ätherische Lösung von 55 *g* Benzoesäure-

äthylester unter Wasserkühlung einfließen und erhitzten dann das Gemenge 3—4 Stunden auf dem Wasserbade zur Vervollständigung der Reaktion. Von dem durch Eiswasser und Salzsäure zersetzten Reaktionsprodukt wurde die ätherische Schichte abgehoben, der Äther verjagt und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der so erhaltene nicht flüchtige Kolbeninhalt wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Vertreiben des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Bei 16 *mm* Hg ging die Verbindung bei 210—213° über und kondensierte sich zu einem gelben Öl, das sich bei tiefer Temperatur nach einigen Tagen in eine weiche, kristallinische Masse verwandelte. Ausbeute 55 *g* an Rohprodukt.

0·1551 *g* Substanz gaben 0·0874 *g* H_2O und 0·4996 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{20}O$: H 6·99, C 87·45%.
Gef.: H 6·31, C 87·85%.

Gewinnung des Phenyl-di-*o*-tolylmethans (XII).

Durch eine auf 130—140° erhitzte Schmelze von 25 *g* des Karbinols wurde ein Strom trockener Bromwasserstoffsäure geleitet. Zur Erzeugung des Bromwasserstoffes gelangten 35 *g* Brom und 100 *g* Tetralin zur Anwendung. Die durch Äther aus dem Reaktionsgefäß entfernte Substanz destillierte nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels unter 12 *mm* Hg bei 180—185°. Das so erhaltene gelbe Öl erstarrte nach kurzer Zeit. Beim Umlösen aus Eisessig erhielten wir farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 104°. Ausbeute 85% der Theorie.

0·1631 *g* Substanz gaben 0·1056 *g* H_2O und 0·5577 *g* CO_2.
Ber. für $C_{21}H_{20}$: H 7·40, C 92·60%.
Gef.: H 7·25, C 93·26%.

Reduktion des Carbinols mit Zink und Salzsäure.

Eine Lösung von 2 *g* des Carbinols in 35 cm^3 Eisessig wurde unter Zugabe von 3 *g* granuliertem Zink und 4 cm^3 konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus der vom überschüssigen Zink abfiltrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Methan zuerst ölig ab und erstarrte nach 24 stündigem Stehen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug nur 0·2 *g*.

Chlorierung des Phenyl-di-*o*-tolylmethans.

In eine auf 125—130° erhitzte Schmelze des Methans wurde im Sonnenlicht ein regelmäßiger Strom trockenen Chlorgases eingeleitet. Nach 70 Minuten stellten wir den Gasstrom ab.

Das so erhaltene Produkt ergab aus Äther Kristalle vom Schmelzpunkt 57°.

6·528 *mg* Substanz gaben 5·12 *mg* AgCl
6·511 *mg* „ „ 5·087 *mg* AgCl
5·041 *mg* „ „ 2·264 *mg* H_2O und 13·594 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{21}H_{18}Cl_2$: Cl 20·80, H 5·31, C 73·89%.
Gef.: Cl 19·40 19·33, H 5·03, C 73·55%.

Ein Produkt, das durch weitere 3 Stunden in der gleichen Weise mit Chlorgas behandelt wurde, ließ sich ebenfalls aus Äther umkristallisieren und schmolz bei 63—65°. Der Schmelzpunkt einer Mischung der beiden Chlorierungsprodukte ergab eine Depression von 20°.

0·1281 *g* Substanz gaben 0·1897 *g* AgCl.

Ber. für $C_{21}H_{16}Cl_4$: Cl 34·63%.
Gef.: Cl 36·63%.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Gasmolekeln

Von

Gustav Jäger, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Als Maxwell[1] sein Gesetz über die Verteilung der Geschwindigkeiten der Gasmolekeln ableitete, setzte er voraus, daß die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeitskomponente unabhängig von den anderen Komponenten sei. Dies wurde vielfach beanstandet und man verdankt in erster Linie Boltzmann[2] den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme. Derartige Beweise sind aber ziemlich langwieriger Natur, ja sie wurden vielfach auch wieder angegriffen. So heißt es z. B. in der „Dynamischen Theorie der Gase" von J. H. Jeans (Übersetzer Reinhold Fürth), Braunschweig 1926, S. 73: „Der Beweis (nämlich jener von Boltzmann) muß annehmen, daß es keine Beziehungen zwischen den Geschwindigkeits- und den Lagekoordinaten gibt, während der erste Beweis (von Maxwell) bloß annimmt, daß es keine Beziehung zwischen den einzelnen Geschwindigkeitskomponenten untereinander gibt. In beiden Fällen lassen die dynamischen Bedingungen in gleicher Weise Beziehungen vermuten, bis nicht das Gegenteil bewiesen ist, und es dürfte schwer sein, einen Grund anzugeben, warum die eine Annahme betreffend das Nichtbestehen einer Beziehung gerechtfertigter sein sollte als die andere."

Um solche Einwendungen unmöglich zu machen, habe ich auf einem ganz anderen Weg das Verteilungsgesetz abzuleiten versucht[3]. Eine Erweiterung dieses Beweises gab ich im „Handbuch der Physik", Bd. IX, S. 375 (1926). Zweck des Folgenden ist, zu zeigen, daß man, ausgehend von der ganz allgemeinen Annahme, die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeitskomponente einer Gasmolekel zwischen u und $u + du$ sei nicht nur von u, sondern auch noch von ganz willkürlichen anderen Größen abhängig, schließlich erkennt, daß nur eine Abhängigkeit von u allein übrigbleibt.

Wir denken uns ein „molekular ungeordnetes" Gas in einem zylindrischen Gefäß (Fig. 1), dessen Achse wir zur x-Achse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems machen. Auf das Gas wirke keine Kraft. Nur wenn eine Gasmolekel die Ebene AB passiert, soll sie einen Energiezuwachs a parallel zur x-Achse erfahren.

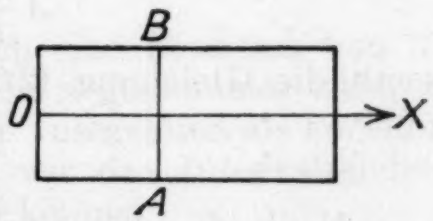


Fig. 1.

[1] Phil. Mag. (II) *19*, 1860, S. 22.

[2] Siehe z. B. Vorlesungen über Gastheorie *1*, S. 15.

[3] Siehe G. Jäger, Fortschr. d. kinet. Gastheorie, 2. Aufl., 1919, S. 67.

Wir können uns das etwa so denken, daß beim Passieren von AB auf einer sehr kleinen Strecke eine Kraft parallel zur x-Achse auf die Molekel wirkt. Wir wenden auf das Gas die hydrostatischen Grundgleichungen an. Es gilt also

$$\rho X - \frac{dp}{dx} = 0$$

usw. Es ist ρ die Dichte, X die Kraft auf die Masseneinheit des Gases, p der Gasdruck. Die Gleichung läßt sich in die Form bringen

$$\frac{dp}{\rho} = X dx = dA,$$

wenn dA die Arbeit ist, welche die Kraft X leistet, wenn die Masseneinheit des Gases den Weg dx zurücklegt. Die Integration ergibt

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{\rho} = A, \tag{1}$$

und es ist A die Arbeit, wenn die Masseneinheit des Gases beim Transport vom Druck p_0 zu p_1 übergeht.

Unser Gas befolge das Boylesche Gesetz $\frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0}$. Danach läßt sich die Gleichung (1) umwandeln in

$$\frac{p_0}{\rho_0} \int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = A,$$

was weiter ergibt

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = A \frac{\rho_0}{p_0} \text{ und } p_1 = p_0 e^{A \frac{\rho_0}{p_0}}. \tag{2}$$

Nach dem Früheren ist $A = n a$, wenn n die Zahl der Molekeln der Masseneinheit des Gases ist. Nach der bekannten Gleichung der kinetischen Gastheorie

$$p_0 v_0 = \frac{p_0}{\rho_0} = \frac{n m \overline{c^2}}{3}$$

können wir bilden

$$A \frac{\rho_0}{p_0} = na . \frac{3}{n m \overline{c^2}} = \frac{3a}{m \overline{c^2}},$$

somit die Gleichung (2)

$$p_1 = p_0 e^{\frac{3a}{m \overline{c^2}}}.$$

Nach der kinetischen Theorie kann nur Gleichgewicht zwischen den beiden Teilen unseres zylindrischen Gefäßes bestehen, wenn in jedem beliebigen Zeitabschnitt gleich viel Molekeln von links nach rechts wie von rechts nach links die Ebene AB passieren. Von der Verteilung der Geschwindigkeiten über

die Gasmolekeln nehmen wir an, daß sie gesetzmäßig ist und daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ senkrecht zu AB besitzt, durch $\varphi\, du$ gegeben ist, wobei φ eine Funktion von u, aber auch von ganz beliebigen anderen Variabeln ist. Solche könnten etwa sein die beiden anderen Geschwindigkeitskomponenten v und w, ferner die Lagekoordinaten x, y, z der Molekeln, die Dichte ϱ des Gases, der Druck p usw. Ist in der linken Seite des Gefäßes die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit N_0, so ist dort die Zahl der Molekeln von der eben genannten Eigenschaft $N_0 \varphi\, du$, analog rechts $N_1 \varphi\, du$. Die Zahl der Molekeln, die in der Sekunde durch die Flächeneinheit von AB von links nach rechts gehen, wird sein

$$\int_0^\infty N_0 u\, \varphi\, du = \frac{N_0 \bar{u}}{2}. \tag{I}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ergibt sich aus der Überlegung, daß von den N_0 Molekeln nur die Hälfte gegen die Ebene AB fliegt, die andere von ihr weg. Diese zählt also nicht mit. $\bar{u}$ bedeutet somit den Mittelwert aller positiven Geschwindigkeitskomponenten.

In gleicher Weise finden wir die Zahl der nach links durch AB fliegenden Molekeln. Doch haben wir dabei zu bedenken, daß nur jene Molekeln wirklich hindurchgelangen, deren kinetische Energie parallel zur x-Achse größer als die zu leistende Arbeit a ist. Es muß also $\frac{mu^2}{2} > a$ sein. Wir können somit das obige Integral (I) nicht von 0 bis ∞ nehmen, sondern nur von $u > \sqrt{\frac{2a}{m}}$ an und erhalten so

$$\int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^\infty N_1\, u\, \varphi\, du. \tag{II}$$

Zur Wahrung des Gleichgewichtes muß (I) = (II), d. h.

$$\frac{N_0 \bar{u}}{2} = \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^\infty N_1 u\, \varphi\, du$$

sein. Nach unserer Annahme kann φ auch eine Funktion von N_1 sein. Da jedoch die Integration nur nach u genommen wird, so sind alle übrigen Variablen des φ bei der Integration als konstant zu behandeln. Es kann somit N_1 auch vor das Integralzeichen gesetzt werden, so daß wir weiter bilden können

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{p_0}{p_1} = \frac{2}{\bar{u}} \int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^\infty u\, \varphi\, du$$

und schließlich unter Berücksichtigung der Gleichung (2)

$$\int_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\varphi\, du = \frac{\bar{u}}{2} e^{-\frac{3a}{m\bar{c}^2}}$$

erhalten. Wir setzen $\sqrt{\frac{2a}{m}} = x$, das ergibt

$$\int_{x}^{\infty} u\varphi\, du = \frac{\bar{u}}{2} e^{-\frac{3x^2}{2\bar{c}^2}}.$$

Es muß also $\int u\varphi\, du$ für $u = \infty$ den Wert 0 und $u = x$ den Wert $-\frac{\bar{u}}{2} e^{-\frac{3x^2}{2\bar{c}^2}}$ annehmen. Wir können somit das allgemeine Integral an

$$\int x\varphi\, dx = -\frac{\bar{u}}{2} e^{-\frac{3x^2}{2\bar{c}^2}}$$

bilden, dessen Differential

$$x\varphi\, dx = \frac{3\bar{u}x}{2\bar{c}^2} e^{-\frac{3x^2}{2\bar{c}^2}}\, dx$$

ist. Kürzen wir hier durch x und setzen wir für x wieder die Geschwindigkeitskomponente ein, so wird

$$\varphi\, du = \frac{3\bar{u}}{2\bar{c}^2} e^{-\frac{3u^2}{2\bar{c}^2}}\, du.$$

$\varphi\, du$ ist aber die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$. Ziehen wir alle Geschwindigkeitskomponenten von $-\infty$ bis $+\infty$ in Betracht, so muß demnach

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\, du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3\bar{u}}{2\bar{c}^2} e^{-\frac{3u^2}{2\bar{c}^2}}\, du = 1$$

sein. Daraus findet sich nach bekannten Rechenmethoden

$$\varphi = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}},$$

wenn wir noch $\frac{2\bar{c}^2}{3} = \alpha^2$ setzen.

Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsfunktion φ tatsächlich nur abhängig von u, u. zw. in der von Maxwell zuerst aufgestellten Form.

Die Konstante a, bekanntlich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln, ändert sich mit der Temperatur. Ihr Quadrat ist ja der absoluten Temperatur proportional.

Wir können schließlich sagen: „Die Geschwindigkeitskomponenten sind deshalb voneinander unabhängig, weil die hydrostatischen Grundgleichungen voneinander unabhängig sind. Das ist die Ursache, warum in der Lösung für φ neben u nicht noch andere Variablen auftreten, insbesondere Größen, die mit der Richtung der y- und z-Achse im Zusammenhang stehen."

Über die Schmelzflußelektrolyse in ternären Legierungen

Von

Robert Kremann, korr. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

(Unter experimenteller Mitwirkung von Boris Korth, Esther Inge Schwarz und Walter Pivetz)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 9 Texfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In einer Reihe von Mitteilungen [1] habe ich mit mehreren Mitarbeitern gezeigt, daß man grundsätzlich beim Stromdurchgange durch geschmolzene Legierungen neben der der Hauptsache nach erfolgenden metallischen Leitung bei genügend hohen Stromdichten, der Größenordnung nach bei solchen von 100 bis 1000 Ampere auf den cm^2, u. zw. in gewissen Gebieten derselben mit steigender Stromdichte in steigendem Maße, elektrolytische Stromleitung unter Massentransport beobachten kann. Letztere beträgt nur wenige Bruchteile der metallischen Leitung.

Das hiedurch hervorgerufene Erscheinungsbild ist das folgende: In einem geschmolzenen Faden einer Metallegierung treten durch Elektrolyse Konzentrationsänderungen in dem Sinne ein, daß sich das eine Metall an der Kathode, das andere Metall an der Anode anreichert.

Das nach einer bestimmten Zeit sich einstellende Konzentrationsgefälle kann durch rasches Erstarrenlassen unter Stromdurchgang fixiert und durch stückweise Analyse des erstarrten Metallfadens festgelegt werden.

Die maximalen Konzentrationsunterschiede an den Elektrodenenden in Prozenten des einen oder anderen Metalls wurden als relative Elektrolyseneffekte bezeichnet und erkannt:

1. Daß bei ein und derselben Legierung dieser Effekt mit steigender Stromdichte ansteigt, um sich einem von der Individualität des Legierungspaares, und unterhalb eines bestimmten Wertes des Elektrodenabstandes auch von diesem abhängigen Grenzwert assymptomisch zu nähern.

2. Die jeder Stromdichte sowie der Grenzstromdichte ent-

---

[1] Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 383, 401; *45*, 1924, S. 133, 157, 177, 311, 339, 379, 385; *46*, 1925, S. 409, 515, 531, 541, 547, 555, 649; *47*, 1926, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *132*, 1923; *133*, 1924; *134*, 1925; *135*, 1926. Z. anorg. Chem. *140*, 1924, S. 1, 183; Z. physikal. Chem. *110*. 1924, S. 559.

sprechenden Effekte werden nach einer bestimmten, jeweils wieder von der Individualität des Metallpaares abhängigen Zeit erreicht.

3. Naturgemäß ist der relative Elektrolyseneffekt fast immer bei der äquimolaren Legierung ein Maximum und nimmt mit Abnahme des Gehaltes an jeder der beiden Komponenten ab.

4. Ein wesentlicher Temperatureinfluß auf die Größe der Effekte konnte bei der derzeitigen Meßschärfe nicht beobachtet werden.

Dieses ganze Erscheinungsbild zeigt also, daß die Effekte bedingt sind durch ein Kompromiß zweier inverser Einflüsse, der konzentrationsverschiebenden Wirkung des Stromes einerseits und der sie ausgleichenden Diffusion anderseits. Denn im Gegensatz zur Elektrolyse von Lösungen der Metallsalze oder von vielen Salzschmelzen kommt es nicht zur Abscheidung des Metalls in einer anderen Phase, sondern das abgeschiedene Metall ist im Schmelzfluß löslich, ganz ähnlich wie es etwa bei der Schmelzflußelektrolyse von Wismutchlorid nach A. H. W. Aten[2] der Fall ist, wo infolge der Löslichkeit von Wismut im Wismutchlorid das Faradaysche Gesetz scheinbar versagt.

Die Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse von Metallegierungen kann grundsätzlich zwei Ursachen haben:

1. Entweder — und dies war die zuerst vom Verfasser ausgesprochene, ihn zur Untersuchung des ganzen Erscheinungskomplexes anregende Annahme — es sind die in den geschmolzenen Legierungen enthaltenen Verbindungen beider Komponenten zu geringen Bruchteilen polar gespalten nach Art der Salze, etwa nach

$$n\,Me_1\,m\,Me_2 \rightarrow n\,Me_1^{+} + m\,Me_2^{-},$$

und von den so zu geringen Bruchteilen sich amphoter verhaltenden Metallen wandert das eine als positiv geladenes Ion zur Kathode, das andere als negativ geladenes Ion zur Anode.

2. Anderseits ist es aber auch gut denkbar, daß es bei dem Vorliegen des Dissoziationsgleichgewichtes:

$$\text{Metall} \rightleftarrows \text{Metallatom}^{+} + \text{Elektron}^{-}$$

bei genügend hoher Stromdichte zu einer bruchteilweisen Mitbewegung der positiven Metallatome nach der Kathode kommt, während bei geringer Stromdichte die reine metallische Leitung, also ausschließlich Elektronentransport, in Erscheinung träte.

Schon Skaupy[3] hat die Möglichkeit mechanischer Veränderungen durch Elektrolyse flüssiger Metalle theoretisch behandelt und abgeleitet, daß bei genügenden Stromdichten aus Gründen elektrolytischer Leitung in Quecksilber, das in einem

[2] Z. physikal. Chem. *66*, 1909, S. 611.
[3] Verh. d. deutsch. Phys. Ges. *16*, 1914, S. 156.

U-Rohr mit langer Basis elektrolysiert wird, bei Stromschluß Niveaudifferenzen eintreten müßten.

Tritt in binären Metallegierungen diese Bewegung der beiden Komponenten zur Kathode ein, so ist a priori anzunehmen, daß die Wanderung beider positiver Metallionen verschieden schnell erfolgen wird. Auch in diesem Falle ist natürlich wieder die Möglichkeit einer Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse von Metallegierungen gegeben, einer Anreicherung der einen Komponente an der Kathode, der andern an der Anode. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß das oben geschilderte Erscheinungsbild weder durch die eine, noch durch die andere der angenommenen Ursachen allein bedingt sein wird, sondern vielmehr durch die Wirkungen beider sich überlagernder Ursachen. Recht interessante Beiträge für die Praxis und die Theorie der geschilderten Schmelzflußelektrolyse von Legierungen geben die Untersuchungen über die Schmelzflußelektrolyse ternärer Legierungen, in denen die dritte Komponente in relativ geringer Konzentration vorliegt. Die auszugsweise Wiedergabe dieser Untersuchungen ist Gegenstand vorliegender Arbeit.

Die oben gekennzeichneten ternären Legierungen ahmen verdünnte wässerige Lösungen nach, in denen geringe Mengen des vorhandenen dritten Metalls gewissermaßen den gelösten Stoff, die beiden anderen, den Hauptbestandteil der ternären Legierung ausmachenden Metalle das Lösungsmittel darstellen, besonders dann, wenn die binären Legierungen dieser beiden Metalle keine — wie die Cu-Zn-Legierungen — oder nur geringe — wie die Cu-Sn-Legierungen — Elektrolyseneffekte zeigen.

Angeregt wurden diese Untersuchungen durch Bedürfnisse der Technik. Den Herren Direktor J u n g h a n s und Dr. E w i g vom Messingwerk Schwarzwald in Villingen schien es wünschenswert, die Möglichkeit zu prüfen, den Gehalt an den kleinen Verunreinigungen des Messings, vor allem an dem unerwünschten Blei, mit einem Prozentgehalt von ca. 1%, durch Schmelzflußelektrolyse zu entfernen bzw. zu verringern.

Wenngleich aus ökonomischen Gründen dies technisch nicht durchführbar ist, haben sich doch Ergebnisse gezeigt, die von scheinbar weittragender theoretischer Bedeutung sind.

Die von uns angestellten Versuche gliedern sich in zwei Gruppen:

1. Die mit Boris K o r t h durchgeführten Elektrolysen von Kupfer-Zinklegierungen mit Gehalten von 0·88, 2·97 und 6·2% Blei bzw. mit Gehalten von 1·82, 5·2 und 10·48% Zinn.

Bei diesen Legierungen wurde festgestellt, daß die der Hauptmasse nach vorhandenen Komponenten Kupfer und Zink bei den angewandten Stromdichten und im sonstigen angewandten Bedingungsbereich Konzentrationsverschiebungen nicht oder nur in einem innerhalb der Fehlergrenze liegenden

Maße erleiden. Konzentrationsänderungen an Kupfer bzw. Zink wurden daher späterhin nicht mehr untersucht und die Angabe des Kupfergehaltes unterblieb.

Das ursprünglich vorhandene Messing hatte einen Kupfergehalt von 64%, der während des Einschmelzens und der Elektrolyse infolge von Zinkabbrand auf 76 bis 83% stieg, ohne daß jedoch nach der Elektrolyse an den beiden Elektroden der Kupfergehalt nennenswerte Unterschiede zeigte.

2. Bei den von Frau Esther Inge Schwarz und Herrn Walter Pivetz durchgeführten Versuchen kamen Kupfer-Zinnlegierungen mit Kupfergehalten von rund 29% zur Untersuchung, bei denen ein Teil des Zinns durch kleinere, jedoch steigende Mengen von Silber bzw. Blei ersetzt war und die folgende Zusammensetzungen hatten:

Vers. Nr.	% Cu	% Sn	% Ag	% Pb
VII	28·1	70·6	1·3	—
VIII	30·5	64·2	5·3	—
IX	31·7	57·4	10·8	—
X	28·0	69·2	—	2·9
XI	28·2	59·5	—	12·3
XII	28·8	49·2	—	21·6

Bei diesen Legierungen erleiden durch Elektrolyse auch die ursprünglichen Hauptbestandteile der Legierung Kupfer und Zinn im Gegensatz zum vorbesprochenen Messing meßbare Elektrolyseneffekte, wie dies aus gesonderten Versuchen mit dem binären System Kupfer-Zinn festgestellt wurde und für eine Bronze mit höherem Kupfergehalt, 58% Cu, von R. Kremann und Gruber-Rehenburg festgestellt wurde[4]). Da bei Versuchen bei höherer Temperatur, wie aus den früheren Erfahrungen hervorgeht, das Arbeiten mit Chamotte kapillaren einige Schwierigkeiten bereitete und die Elektrolyse in Kapillaren nur bei bestimmten Legierungspaaren gelingt, bei anderen, z. B. bei Messing, undurchführbar erschien, gingen wir zur Verwendung von Chamottetrögen der in beistehender Figur 1 angegebe-

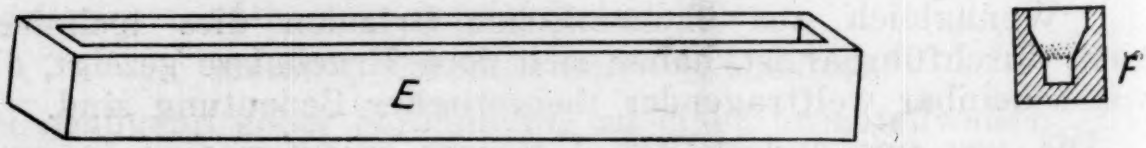


Fig. 1.

nen Form *E* über. Die innere Länge betrug nach dem Trocken- und Feuerschwund 20 *cm*. Der aus dem Querschnittriß *F* ersichtliche untere eingeengte Teil ist zur Aufnahme des Metalles bestimmt. Seine Breite und Höhe betrug je 4 *mm*. Zur Vermeidung des Abbrandes wurde stets mit einer Boraxdecke gearbeitet, zu

[4] Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 311, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *133*, 1924, S. 311; die bei diesen Versuchen festgestellten Effekte sind relativ kleiner und bei ihnen wurden wahrscheinlich Kathoden- und Anodenende vertauscht.

deren Aufnahme der schräg sich nach oben erweiternde Teil diente. Für die Elektroden waren erweiterte, runde Öffnungen vorgesehen.

Zur Erhitzung diente teils der von R. Kremann und Gruber-Rehenburg verwendete und beschriebene, etwas modifizierte Koks-Elektroofen, teils zur besseren Erzielung von Temperaturkonstanz ein Siliziumkarbidwiderstandsofen eigener Konstruktion. Von den mit den oben erwähnten Legierungen bei wechselnder Stromdichte erhaltenen Versuchsergebnissen seien zuerst die mit den binären Kupfer-Zinnlegierungen mit 29% Cu und 71% Sn gewonnenen im Endresultat wiedergegeben. Hier wie im folgenden sind die beobachteten maximalen Konzentrationsunterschiede zwischen der Anode und der Kathode, ausgedrückt in Differenzen zwischen den analytisch festgestellten Prozentgehalten am betreffenden Metall an den beiden Elektrodenenden, als sogenannte „relative Effekte" und dann diese Werte, bezogen auf 100 Teile des ursprünglichen Metalls, als „absolute Effekte" angegeben.

Tabelle 1.

Stromdichte	relativ. Effekte		absolut. Effekte	
	% Cu	% Sn	% Cu	% Sn
2·8	2·6		9·1	3·7
3·7	4·5		15·5	4·3
6·0	5·8		20·1	8·0

Aus diesen in Tabelle 1 wiedergegebenen und in Figur 2 zur graphischen Darstellung gebrachten Versuchsergebnissen ist

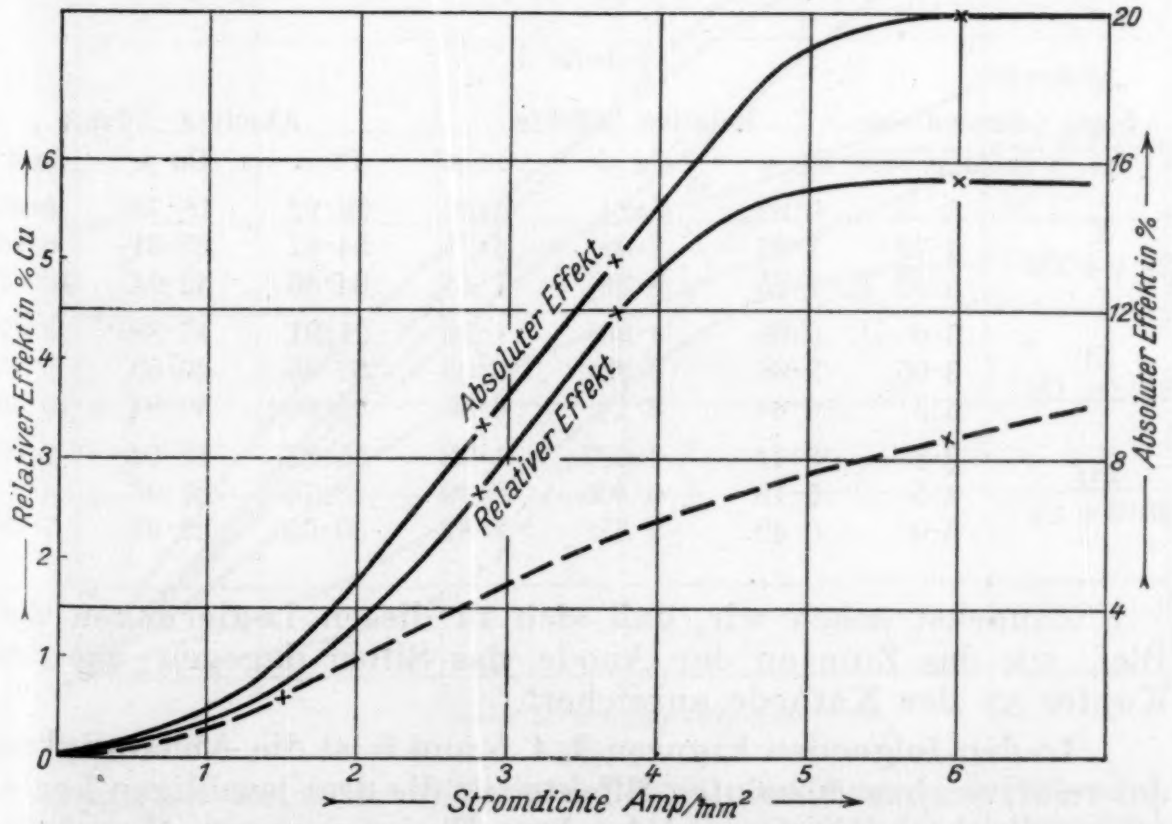


Fig. 2.

Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte im binären System *Cu-Sn*.

ersichtlich, daß die Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte bis zu einem Grenzwert ansteigen, der einer Stromdichte von 6 Amp./mm^2 entspricht. Vergleichsweise sind die Werte von R. Kremann und Gruber-Rehenburg mit einer 58% Cu enthaltenden Legierung unter Richtigstellung im Sinne der Ausführungen auf Seite 206 eingesetzt. Der von ihnen mit 6·9 Amp./mm^2 erreichte Effekt von 3·54% sowie die bei niedrigen Stromdichten erreichten Effekte sind cet. paribus kleiner, jedenfalls auch deshalb, weil die Zusammensetzung dieser Legierung mit höherem Cu-Gehalt weiter abliegt vom äquimolaren Verhältnis der Komponenten, das 35% Cu entspricht.

Die Elektrolysenversuche mit den oben erwähnten ternären Legierungen VII—XII bei wechselnder Stromdichte sind in folgenden Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Leg. Nr.	Stromdichte in Amp./mm	Relative Effekte Ag %	Cu %	Sn %	Absolute Effekte Ag %	Cu %	Sn %
VII 28·1% Cu	2·5	0·374	5·37	4·65	28·77	19·11	6·59
	3·6	0·695	7·49	7·91	53·46	26·56	11·21
	5·0	0·894	8·3	9·01	68·75	29·54	12·76
VIII 30·5% Cu	2·5	1·72	5·49	6·99	32·33	18·00	10·89
	3·6	2·18	7·10	8·85	40·98	23·28	13·79
	5·7	2·74	8·76	11·37	51·56	28·72	17·67
IX 31·7% Cu	2·5	4·00	4·48	9·41	36·9	15·3	16·38
	3·6	5·42	6·10	10·66	48·34	19·24	18·56
	5·0	5·5	8·55	13·09	50·74	26·96	22·79

Tabelle 3.

Leg. Nr.	Stromdichte in Amp./mm	Relative Effekte Pb %	Cu %	Sn %	Absolute Effekte Pb %	Cu %	Sn %
X 28·0% Cu	3·75	0·83	5·24	4·46	28·92	18·73	6·45
	4·79	1·57	7·08	4·71	54·67	25·31	6·66
	5·93	1·85	8·38	7·13	64·46	32·94	10·31
XI 28·2% Cu	3·0	2·69	4·90	1·96	21·91	17·88	3·29
	3·95	3·98	6·29	3·03	32·45	20·53	5·93
	6·5	6·84	8·2	6·36	41·66	30·84	10·69
XII 28·8% Cu	2·2	3·41	4·327	1·03	15·82	15·03	2·07
	4·5	5·12	6·406	2·09	23·76	21·00	4·2
	6·0	6·49	7·352	3·87	30·02	29·01	7·79

Zunächst sehen wir, daß sich in diesen Legierungen das Blei wie das Zinn an der Anode, das Silber dagegen wie das Kupfer an der Kathode anreichert.

In den folgenden Figuren 3, 4, 5 und 6 ist die Abhängigkeit der relativen bzw. absoluten Effekte für die drei jeweiligen Legierungsteilnehmer Cu, Sn und Ag bzw. Pb aufgetragen. Man sieht, daß die Effekte mit steigender Stromdichte ansteigen und sich

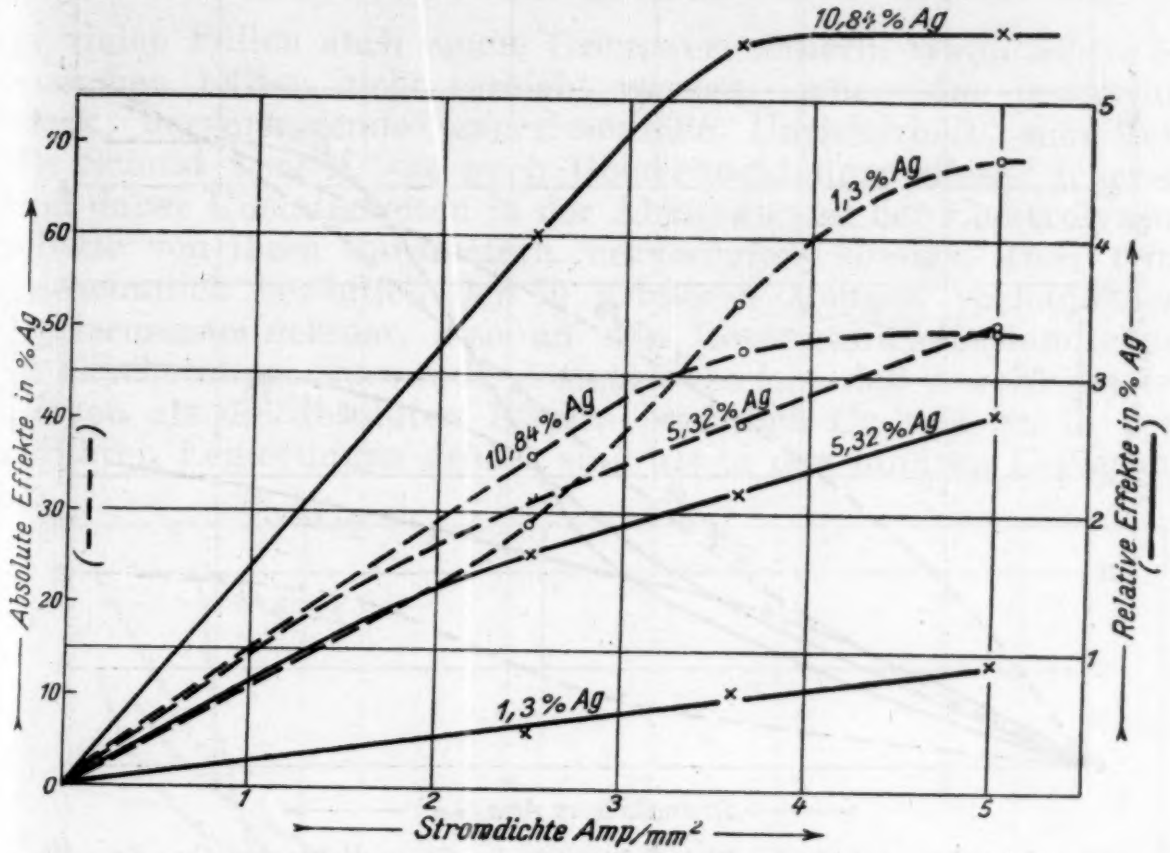


Fig. 3.

Abhängigkeit der Silbereffekte von der Stromdichte bei Cu—Sn—Ag.

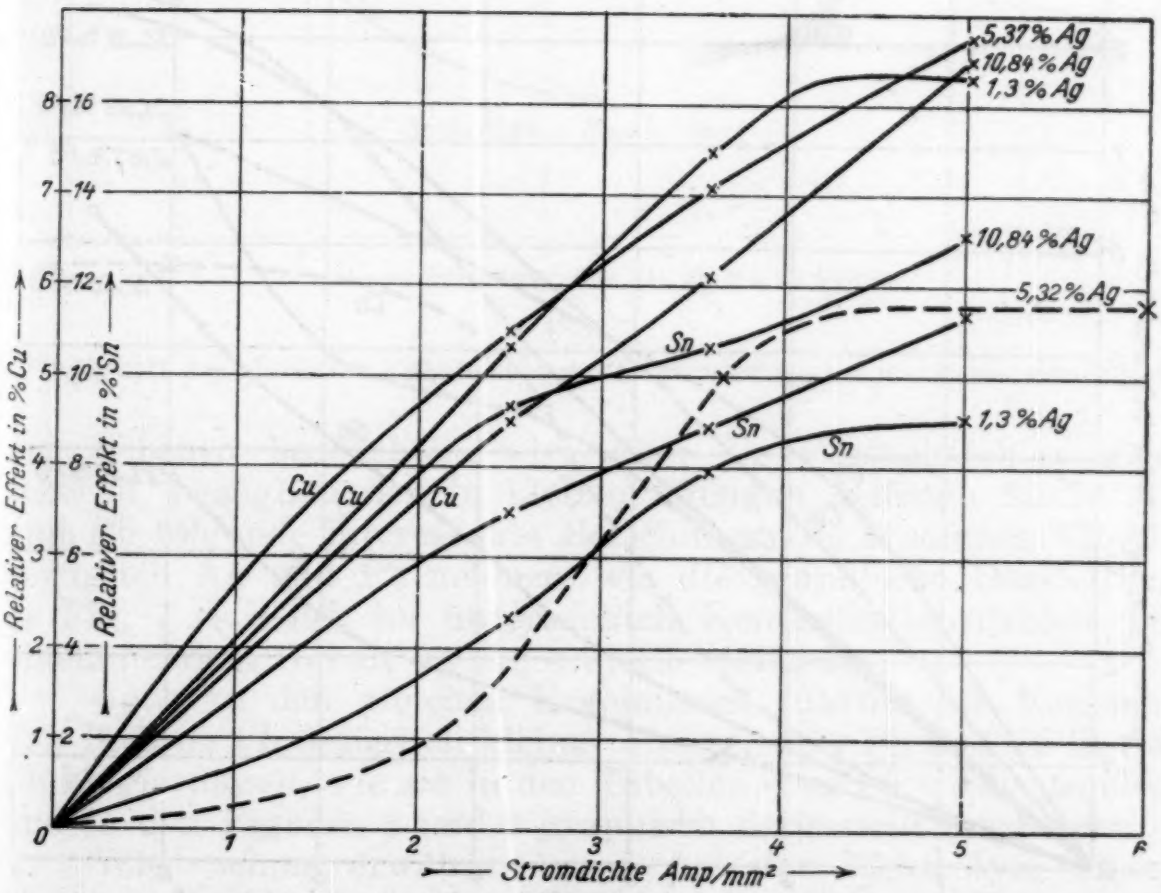


Fig. 4.

Abhängigkeit der relativen Effekte von Kupfer und Zinn von der Stromdichte im ternären System Ag—Cu—Sn (———). Abhängigkeit der relativen Effekte von der Stromdichte im binären System Cu—Sn (— — —).

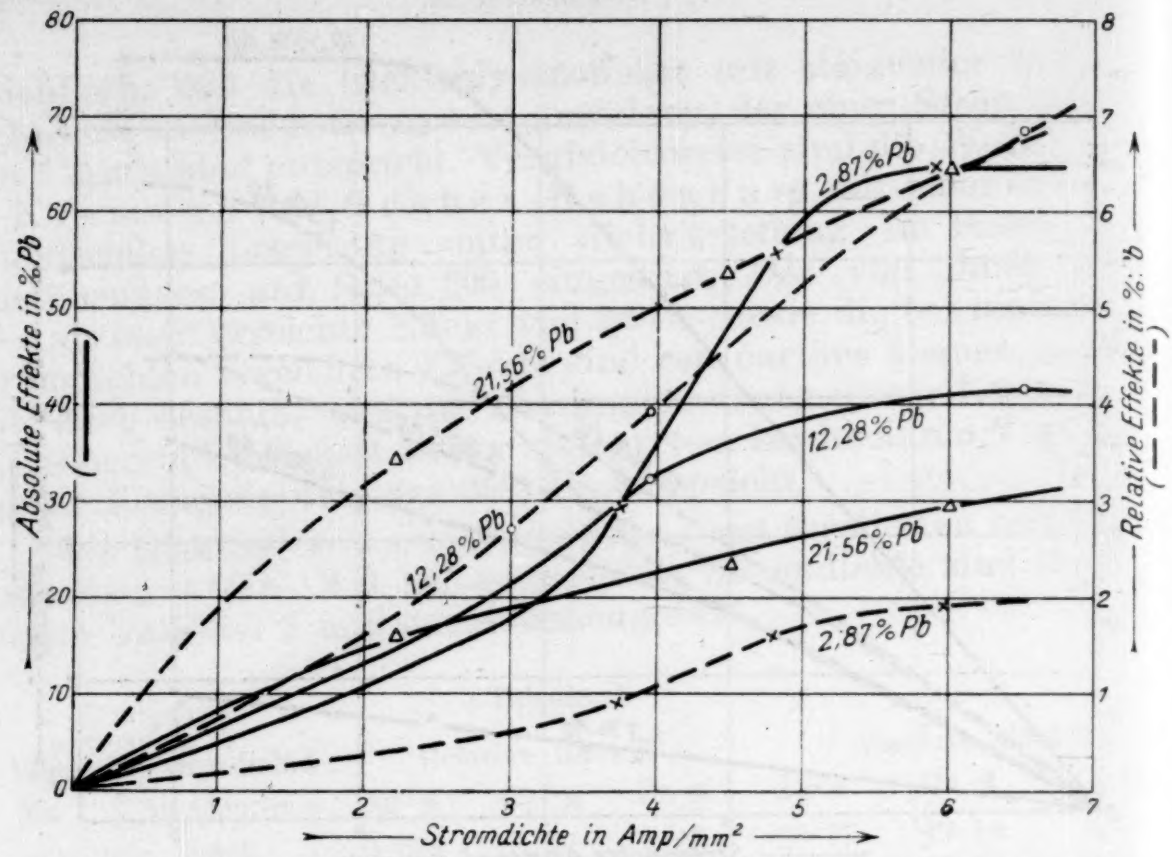


Fig. 5. Abhängigkeit der Bleieffekte von der Stromdichte bei Cu—Sn—Pb.

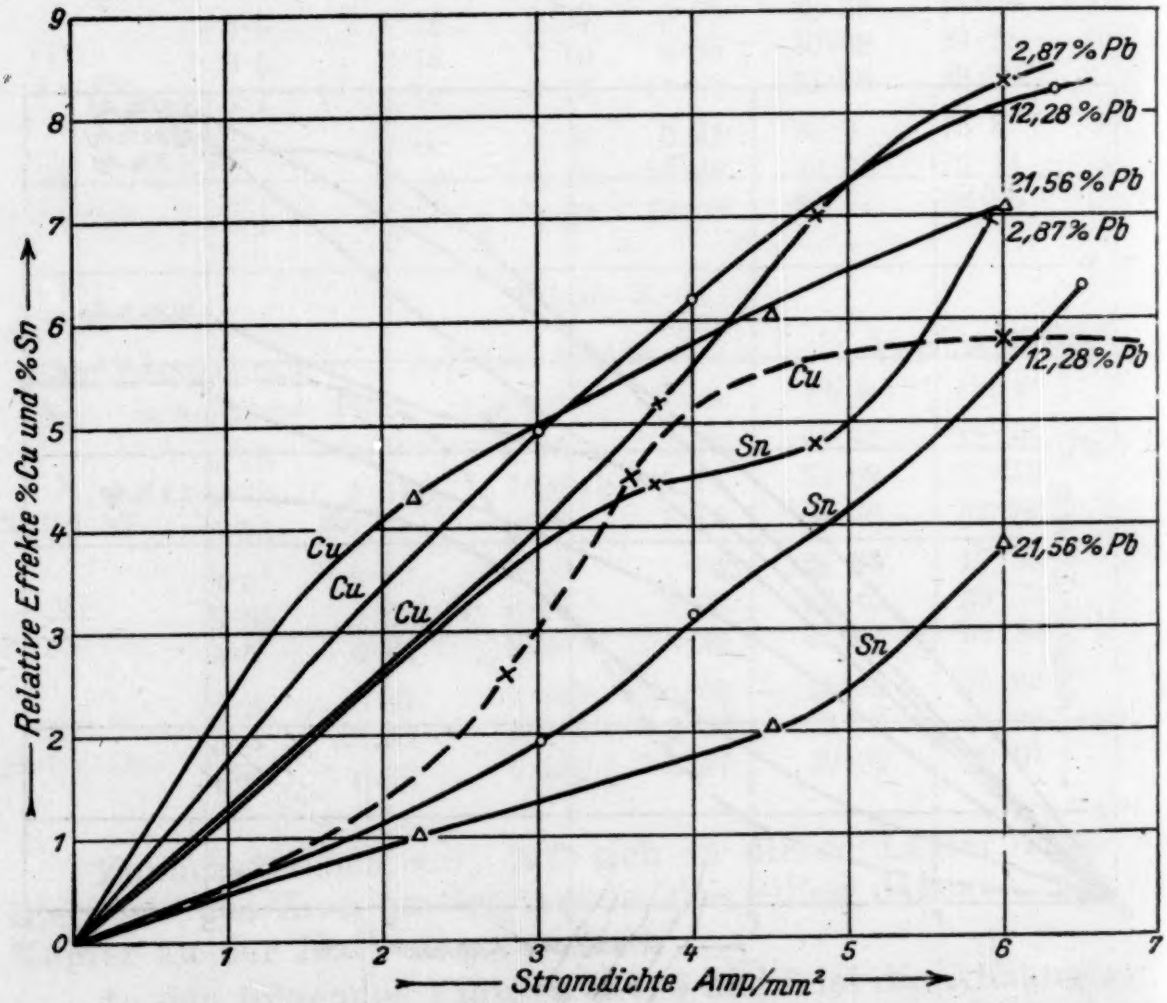


Fig. 6. Abhängigkeit der relativen Effekte von Cu—Sn von den Stromdichten im ternären System Pb—Cu—Sn (————). Abhängigkeit der relativen Effekte der binären Cu-Sn-Legierung von der Stromdichte (— — —).

in vielen Fällen auch einem Grenzwert nähern. Wenn solche in manchen Fällen nicht erreicht werden, möge die immerhin stark hervortretende experimentelle Unsicherheit zum Teil die Schuld tragen, die auch Überschneidungen dieser Kurven und daher Unstetigkeiten in der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von ihren Parametern hervorrufen können. Dies tritt vornehmlich bezüglich der in größeren Mengen vorhandenen Legierungsteilnehmer, also an den Lösungsmittelbestandteilen in Erscheinung. Einwandfrei steht aber fest, daß sowohl die relativen als die absoluten Effekte bezüglich Cu und Sn in den ternären Legierungen größer sind als in den binären Legierun-

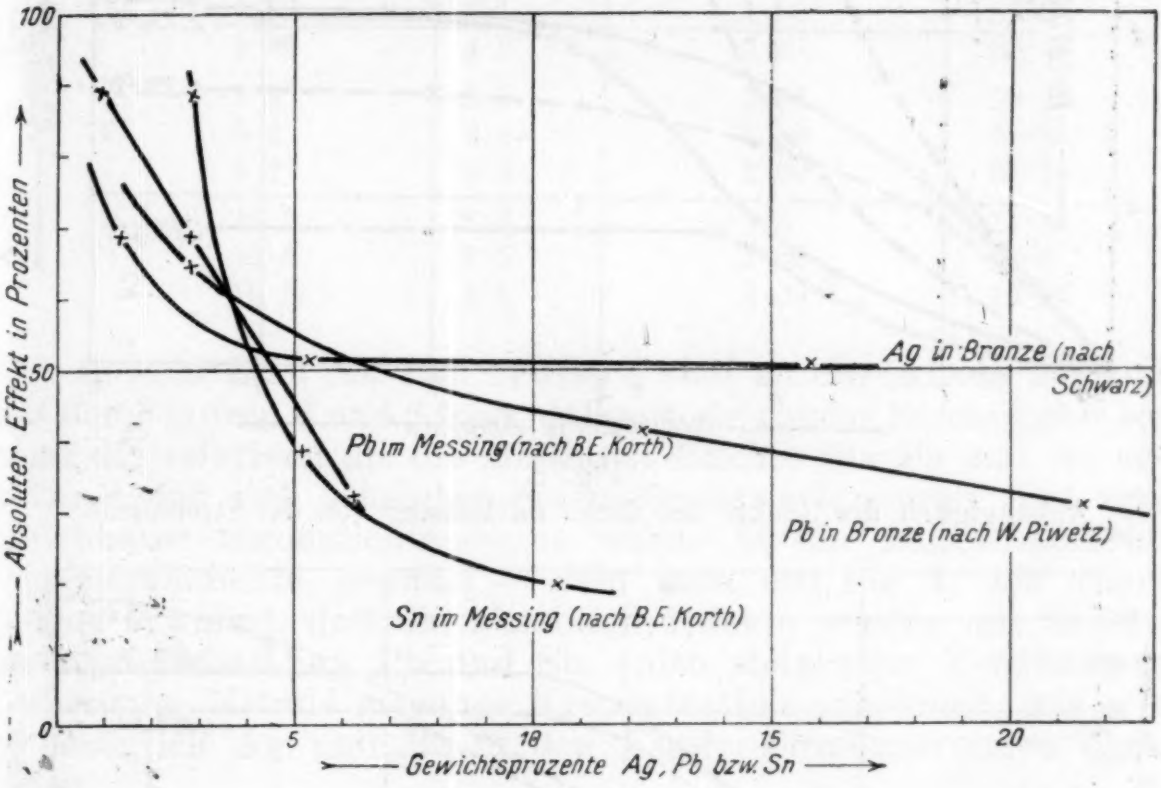


Fig. 7.
Abhängigkeit des absoluten Effektes von der Konzentration bei maximaler Stromdichte.

gen. Ebenso beobachten wir, über die Versuchsfehler überlagernd, bezüglich der in kleinen Mengen gelösten Stoffe Ag und Pb folgende interessante Beziehung: Die absoluten Effekte bezüglich Ag und Pb nehmen, wie die graphische Darstellung in Fig. 7 es zeigt, im untersuchten Konzentrationsgebiete bei abnehmendem Gehalt an Ag und Pb stetig zu.

Ganz zu den gleichen Ergebnissen führten die Versuche von B. K o r t h bezüglich kleiner Mengen von Pb und Sn in Cu-Zinklegierungen, wie sie in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben und in den Figuren 8 und 9 graphisch dargestellt erscheinen.

Wie schon erwähnt, wird bei der Elektrolyse dieser ternären Legierungen der Gehalt an Kupfer und Zink durch Elektrolyse an den Elektroden unmerklich geändert, weshalb in den folgenden Tabellen 4 und 5 nur die Effekte für die dritte Komponente, Pb bzw. Sn, angegeben erscheinen.

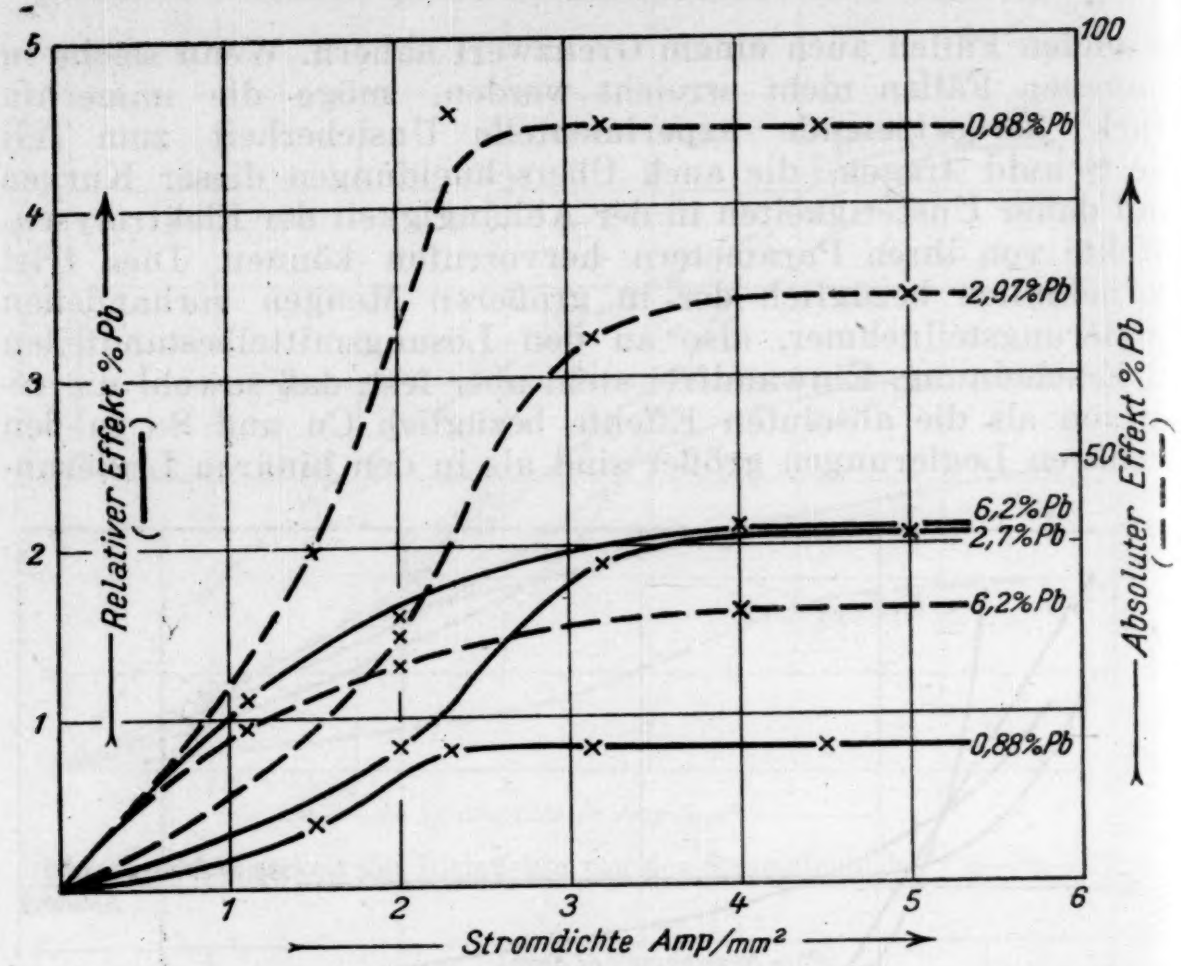


Fig. 8.
Abhängigkeit der Effekte des Bleies im Messing von der Stromdichte.

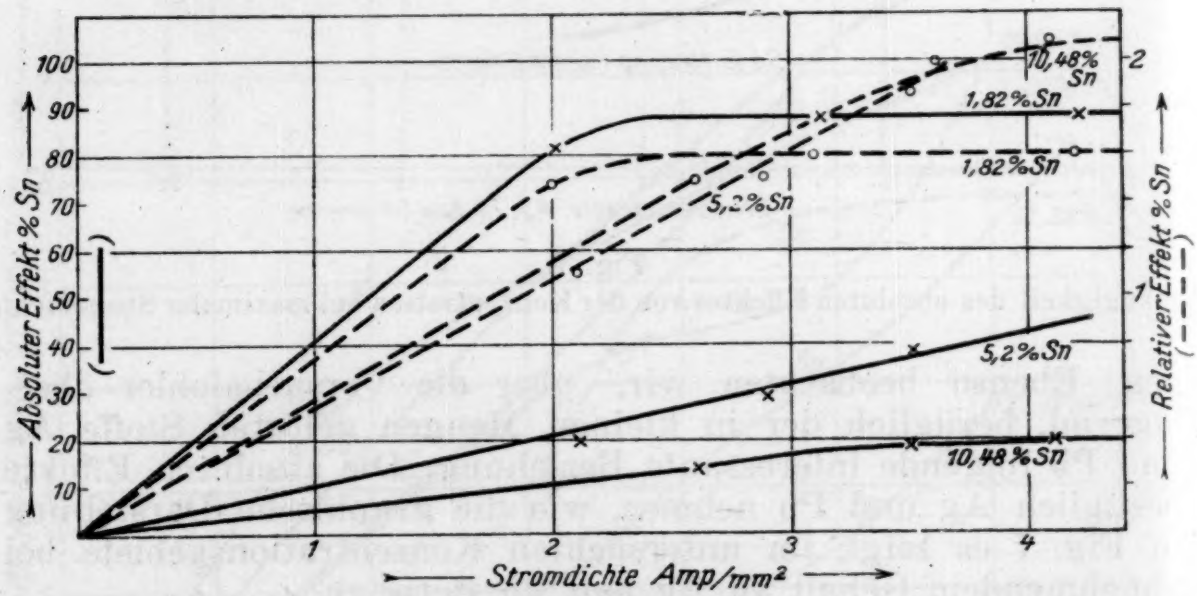


Fig. 9.
Abhängigkeit der Effekte des Zinns im Messing von der Stromdichte.

Tabelle 4.

Ternäre Legierungen von Cu und Zn mit Blei.

Leg. Nr.	% Pb bzw. Sn	Stromdichte	relativ. Effekt Pb bzw. Sn	absolut. Effekt Pb bzw. Sn
I	0·88	1·5	0·35	39·8
	0·88	2·3	0·809	91·9
	0·88	3·2	0·786	89·4
	0·88	4·5	0·79	89·5

Leg. Nr.	% Pb bzw. Sn	Stromdichte	relativ. Effekt Pb bzw. Sn	absolut. Effekt Pb bzw. Sn
	2·97	2·0	0·83	27·95
II	2·97	3·2	1·94	65·4
	2·97	5·0	2·07	69·7
	6·2	1·1	1·23	19·8
III	6·2	2·0	1·6	25·9
	6·2	4·0	2·0	32·4

Tabelle 5.

Ternäre Legierungen von Cu und Zn mit Zinn.

	1·82	2·0	1·49	81·9
IV	1·82	3·1	1·6	87·9
	1·82	4·2	1·6	88·46
	5·2	2·1	1·01	19·42
V	5·2	2·9	1·50	28·9
	5·2	3·5	2·00	38·5
	10·5	2·6	1·5	14·31
VI	10·5	3·5	1·86	17·8
	10·5	4·1	2·09	19·94

Sowohl Zinn als Blei reichern sich an der Anode an, und aus den Figuren 8 und 9 folgt, daß mit steigender Stromdichte sowohl die relativen als die absoluten Effekte für Pb und Sn zunehmen und sich scheinbar einem Grenzwert nähern. Bei vergleichbarer Stromdichte — es wurde je die wahrscheinliche Grenzstromdichte gewählt — sieht man aus Fig. 7, wie schon früher erwähnt, daß die absoluten Effekte wieder mit abnehmendem Gehalt an Pb und Sn, also steigender Verdünnung des dritten Metalls geringer Konzentration zunehmen, wie wir es bezüglich Ag und Pb in den Kupfer-Zinnlegierungen oben sahen.

Die Anreicherung von Pb bzw. Sn in dem Anodenteil bzw. deren Abnahme in dem Kathodenteil haben wir auch durch in der Tafel auf der folgenden Seite auszugsweise wiedergegebene metallographische Untersuchungen belegt.

Bild 1 ist ein Schliff des normalen Villinger Messings mit 0·88% Pb im unelektrolysierten Zustande.

Nr. 2, 3 und 4 sind Schliffe eines Anoden-, Mittel- und Kathodenstückes dieses Messings mit 0·88% Blei, das der Elektrolyse unterzogen wurde. Im unelektrolysierten Messing sieht man sehr deutlich die regelmäßige Verteilung des Bleis. Weiters sieht man, daß das Anodenstück mit 0·965% Blei (Nr. 2) annähernd dem unelektrolysierten Teil entspricht, im Mittelstück Nr. 3 mit dem Bleigehalt von 0·573% deutlich abgenommen hat und im Kathodenstück mit 0·11% Pb weit vermindert erscheint. Als sekundäres Moment zeigt sich im Anoden- und noch deutlicher im Kathoden-Stück ein Zusammenballen der Bleistücke zu größeren Konglomeraten.

Auch bezüglich des Sn-Gehaltes im Messing sieht man beim Vergleich des reliefpolierten Gefügebildes Nr. 5, das sich auf ein unelektrolysiertes Messing mit 5·2% Sn bezieht, mit dem Gefügebilde 6 und 7 des gleichen Messings nach der Elektrolyse, das im Anodenteil 6·31% und Kathodenteil 4·6% Sn enthielt, die deutlichen Gefügeänderungen durch Elektrolyse.

Diese Schliffe waren senkrecht zur Stromrichtung hergestellt. Ein im Bild 8 dargestellter Schliff eines Messings mit 6·34% Sn im Anodenteil, in der Richtung des Stromes geschliffen, zeigt, daß zwar eine absolute Richtung der Kristalle nach den Stromlinien nicht mit Sicherheit erkennbar ist, wohl aber kann aus dem Vergleich der breiteren Querschnitte der Kristallite im Querschliffe mit den länglicheren Querschnitten derselben im Längsschliff mit einiger Berechtigung gesagt werden, daß die Ausbildung der Dendriten in ihrer Längsachse in der Richtung des Stromes von diesem begünstigt wird.

Als Hauptergebnis vorliegender Arbeit kann also das sehr interessante Ergebnis zusammenfassend hervorgehoben werden, daß ganz allgemein ein drittes Metall, in kleineren Mengen in einer binären Legierung gelöst, erheblich stärkere Elektrolyseneffekte zu zeigen scheint, als die in größerer Menge vorhandenen Komponenten, zum zweiten, daß diese Effekte bis zu einem gewissen Grad mit sinkender Konzentration des gelösten dritten Metalles größere sind. Natürlich müssen die Effekte bei sehr kleinen Konzentrationen wieder abnehmen, um beim Konvergieren gegen Null selbst Null zu werden.

Wir können daher einen Parallelismus ersehen zwischen der Dissoziation von Salzen in Wasser und der Dissoziation von Metallen nach dem Schema

$$\text{Metall} \rightarrow \text{Metallion} + \text{Elektron},$$

wenn sie in genügend geringer Menge in einem metallischen Lösungsmittel gelöst sind. Denn mit steigender Verdünnung wird der Dissoziationsgrad größer, was aus dem Ansteigen der absoluten Elektrolyseneffekte mit der Verdünnung hervorgeht. Das Messing oder Bronze diente hier als Lösungsmittel, das Zinn, Silber oder Blei als Elektrolyt. Wenngleich dieser Schluß heute nur in qualitativer Hinsicht die erwähnte Analogie bzw. die in der Einleitung ausgesprochene Annahme der Ursache der Elektrolyseneffekte durch Metalldissoziation stützt, ist zu hoffen, daß, sobald die experimentelle Versuchsmethodik der Schmelzflußelektrolyse verfeinert sein wird, an Hand geeigneter Legierungspaare die Möglichkeit gegeben sein wird, die klassische Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Salze in wässerigen Lösungen von Arrhenius auch auf die elektrolytische Dissoziation der Metalle bzw. von Metallegierungen in schmelzflüssigem Zustande mutatis mutandis anzuwenden.

Über das elektromotorische Verhalten der seltenen Erdmetalle und ihrer Amalgame

(I. Mitteilung)

Versuche mit Lanthan

Von

Robert Müller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

1. Allgemeines.

Das merkwürdige elektromotorische Verhalten von Aluminium ließ vermuten, daß auch die seltenen Erdmetalle, die ja einerseits in bezug auf die Wertigkeit dem Aluminium gleichen, wegen ihrer stärkeren Basizität sich aber anderseits dem Magnesium anschließen, ähnliche Erscheinungen bezüglich des elektromotorischen Verhaltens zeigen.

Die vorliegenden Untersuchungen beschränkten sich auf die ersten beiden Glieder in der Reihe der seltenen Erdmetalle, nämlich auf das Lanthan und das Cer.

Die beiden Metalle wurden uns in liebenswürdigster Weise von den Treibacher chemischen Werken zur Verfügung gestellt. Die Probe reinen Lanthanmetalles wurde seinerzeit selbst von Freiherrn Auer von Welsbach elektrolytisch gewonnen, und wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

In dieser Mitteilung sollen zunächst die Messungen mit Lanthan wiedergegeben werden, jene mit Cer bleiben einer folgenden Abhandlung vorbehalten.

2. Herstellung und Eigenschaften der Lanthanamalgame.

Versuche mit F. Kreiner.

Das Lanthanmetall wurde in Form von Drehspänen mit der nach Atomprozenten berechneten Gewichtsmenge Quecksilber zusammen gewogen und in Hartglasröhrchen eingeschmolzen.

Zur Erreichung homogener Legierungen war eine Temperatur von ca. 800—900° notwendig, da der Schmelzpunkt von reinem Lanthan ja ziemlich hoch gelegen (etwa 814°) ist.

Die lanthanreichen Metalle konnten in schön geschmolzener Form erhalten werden und waren bis zu einem Gehalt von 20 Atomprozenten Lanthan fest.

Mit Schwierigkeiten war die Herstellung der Legierungen mit Gehalten von 20—50 Atomprozenten Lanthan verbunden. Es gelang nicht, dieselben zu einer ganz homogenen gleichmäßigen Schmelze zu vereinigen, es konnten nur Produkte erhalten werden, die ein gewissermaßen zusammengesintertes Aussehen besaßen oder es entstand eine krümelige, schwarze Metallmasse. Ein vollkommenes Schmelzen war trotz aller Bemühungen nicht zuwege zu bringen, da früher Zertrümmerung der Röhrchen, mit mehr oder weniger großer Heftigkeit, unter lebhaften Feuererscheinungen eintrat. Hingegen waren die Legierungen über 50 Atomprozente Lanthan, wie schon erwähnt, gleichmäßig geschmolzene, feste Metallstücke.

Die Amalgame bis 10 Atomprozent Lanthan waren teigige Massen. Merkwürdig ist, daß die Legierungen von 10 Atomprozent Lanthan abwärts beim Herausnehmen aus dem Ofen nach dem Abkühlen ebenfalls eine teigige, feste Masse bilden, welche kristallinen Bruch zeigt, die aber beim schwachen Schütteln flüssig wird, wobei die feste Phase nahezu vollständig zu verschwinden scheint. Beim Erhitzen im Wasserbad stellt sich der starre, kristalline Zustand wieder her und kann durch Schütteln wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Diese Erscheinung läßt sich etwa viermal wiederholen, dann aber wird beim abermaligen Erwärmen das Amalgam nicht mehr teigig kristallin, sondern bildet bloß eine träge fließende Masse. Die Feststellung der Ursache dieser Erscheinung wird einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Auch Legierungen mit nur 1 Atomprozent Lanthan zeigten noch die feste Phase.

An die Luft gebracht, zeigen die flüssigen Lanthanamalgame in ganz analoger Weise wie die Aluminiumamalgame[1] sogenannte Effloreszenzerscheinungen, indem sie watteartige Auswüchse von gelblichem Hydroxyd bilden, die zu pilzartigen oder wurmförmigen Gebilden von ziemlicher Länge anwachsen können, falls man dafür Sorge trägt, sie vor Erschütterungen und Luftbewegungen zu schützen.

Diese Erscheinung gestattet eine sehr einfache Zurückgewinnung des Lanthans aus den flüssigen Amalgamen, denn das Lanthan trennt sich, an der Luft stehen gelassen, ebenso wie das Aluminium selbsttätig vom Quecksilber. Die festen Amalgame zerfallen zu einem graugrünen Pulver von $La(OH)_3$ und feinverteiltem Quecksilber. Die lanthanreichen Amalgame, besonders um das Gebiet 50 : 50 Atomprozente, erwärmen sich, an die Luft gebracht, durch Oxydation des Lanthans oft so stark, daß sie unter Feuererscheinung verbrennen können. Wasser

[1] R. Kremann u. R. Müller, Zeitschrift für Metallkunde *12*, S. 293, 1920.

reagiert mit den Lanthanamalgamen unter lebhafter H_2-Entwicklung, u. zw. am stärksten mit dem ungefähr 50 atomprozentigen Amalgam. Die Amalgame über 50 Atomprozente sind sehr spröde und härter als reines Lanthan.

3. Das Potential der Lanthanelektrode gegen eine gesättigte Lösung von Lanthanbromid in Pyridin.

Versuche mit F. Kreiner und H. J. Schmidt.

Bei den Messungen des Potentials des reinen Metalls und der Amalgame wurde folgendermaßen verfahren: Die Elektrodengefäße waren Halbelementgefäße, deren Heberrohr in eine Kapillare ausgezogen war, die außer Gebrauch luftdicht verschlossen werden konnte, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Zur Vermeidung der Diffussion der verschiedenen Lösungen wurden die Heberenden mit Filterpapierpfropfen verschlossen. Außerdem befanden sich zwischen den Halbelementgefäßen noch Zwischengefäße, die durch einen Stromschlüssel verbunden waren, der aus einem doppelt gebogenen Glasrohr bestand, durch das ein Streifen Filterpapier gezogen war. Die Zwischengefäße enthielten dieselbe Lösung wie die benachbarten Elektrodengefäße. (Fig. 1.)

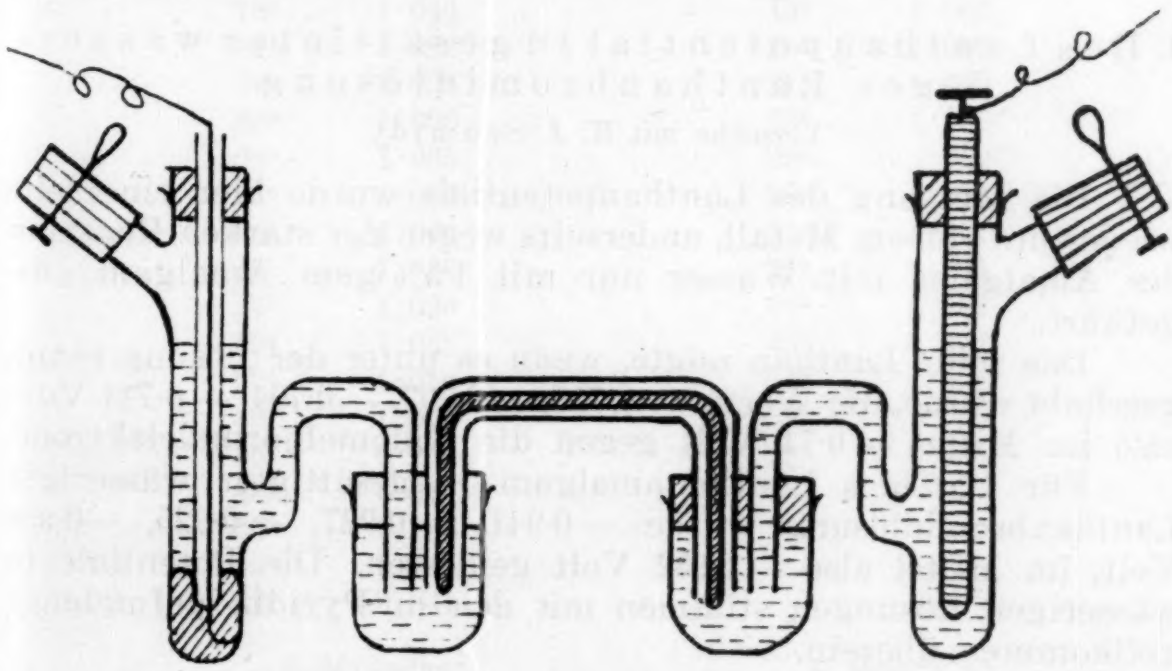


Fig. 1.

Als Bezugselektrode wurde eine Silberelektrode in 0·1 n. Lösung von Silbernitrat in Pyridin, die gegen die Kalomel-Normalelektrode im Mittel die Potentialdifferenz 0·0 Volt zeigte und innerhalb von 5 Millivolt konstant blieb, verwendet.

Zur Messung der Potentiale diente ein Binantenelektrometer nach Dolezalek mit einer Empfindlichkeit von 0·003 Volt für einen Millimeter Ausschlag.

Es ergaben sich bei Messung der elektromotorischen Kraft einer reinen Lanthanelektrode bzw. einer Lanthanamalgamelektrode in wasserfreier Lanthanbromidlösung in Pyridin gegen die Pyridinsilbernormalelektrode bei 25° folgende Werte:

Für reines Lanthan (unter der Lösung blank geschabt): —0·710, —0·7098, —0·7105 Volt, im Mittel —**0·71 Volt.**

Für 5%iges Lanthanamalgam unter denselben Bedingungen —0·932, —0·933, —0·931 Volt, im Mittel —**0·932 Volt.**

Sowohl beim reinen Lanthan als auch beim Amalgam zeigte sich ein baldiges Abfallen des Potentials, das aber durch Erneuern der Oberfläche jederzeit wieder auf den angegebenen Höchstwert gebracht werden konnte.

Man sieht also, daß ganz wie das Aluminium auch das Lanthan in reinem Zustande edlere Potentiale zeigt als im amalgamierten Zustande, u. zw. beträgt der Unterschied im Mittel 0·22 Volt. Dieser Unterschied wurde zur Kontrolle auch direkt, durch Messung der Kette

$$\text{La} \mid \underset{\text{in Pyridin}}{\text{La Br}_3 \text{ ges.}} \mid \underset{5\%\text{ig}}{\text{La-Amalgam}}$$

bestimmt. Es ergaben sich die Werte: 0·255, 0·260, 0·245, 0·261 Volt, im Mittel also 0·255 Volt, wobei das Amalgam den negativen Pol der Kette darstellt.

4. Das Lanthanpotential in gesättigter wässeriger Lanthanbromidlösung.

Versuche mit H. J. Schmidt.

Die Messung des Lanthanpotentials wurde hier einerseits wieder mit reinem Metall, anderseits wegen der starken Reaktion des Amalgams mit Wasser nur mit 1·5%igem Amalgam ausgeführt.

Das reine Lanthan zeigte, wenn es unter der Lösung blank geschabt wurde, die Werte: —0·716, —0·707, —0·704, —0·711 Volt, also im Mittel —0·71 Volt gegen die Kalomelnormalelektrode.

Für 1·5%iges Lanthanamalgam in gesättigter wässeriger Lanthanbromidlösung wurde —0·941, —0·927, —0·925, —0·936 Volt, im Mittel also —**0·932 Volt** gemessen. Die Potentiale in wässerigen Lösungen stimmen mit den in Pyridin gefundenen vollkommen überein.

5. Die Änderung des Lanthanpotentials mit der Temperatur.

Bei der Ähnlichkeit der seltenen Erden mit dem Aluminium war anzunehmen, daß sich das Lanthanpotential unter dem Einfluß der Temperatur in ähnlicher Weise ändert wie das des Aluminiums[2].

---

[2] R. Müller, Z. anorg. Chem. *156* 1926 S. 65.

Um diesen Temperatureinfluß festzustellen, wurde die Kette:

Lanthanamalgam | ges. Lösung von $LaBr_3$ in Pyridin mit Bodenkörper | Pyridin-Silbernormalelektrode

in dem Temperaturbereich von —10 bis 80° durchgemessen.

Dabei war die Lanthanelektrode mit 5%igem Lanthanamalgam gefüllt, die Silberbezugselektrode wurde konstant auf einer Temperatur von 25° gehalten und die Lanthanelektrode von —10° langsam bis 80° erwärmt. Es ergaben sich bei der Messung die in Tabelle 1 verzeichneten und in Fig. 2 graphisch wiedergegebenen Werte.

Tabelle 1.

1. Meßreihe:		2. Meßreihe:	
	Volt		Volt
—10°	0·911	—10°	0·908
— 4°	0·928	— 3°	0·936
— 1°	0·952	— 1°	0·960
0°	0·964	0°	0·972
1°	0·926	2°	0·956
4°	0·922	5°	0·950
6°	0·933	7°	0·947
7°	0·949	9°	0·964
8°	0·956	11°	1·021
9°	0·962	14°	1·049
10°	1·044	18°	1·062
11°	1·082	20°	1·069
19°	1·098	21°	1·073
20°	1·090	23°	1·082
21°	1·085	26°	1·022
23°	1·064	28°	1·026
24°	1·040	31°	1·001
25°	1·016	35°	0·991
27°	1·026	41°	0·983
29°	1·032	45°	0·962
30°	1·016	54°	0·953
32°	1·000	69°	0·950
36°	0·991	75°	0·948
40°	0·987		
45°	0·966		
59°	0·944		
72°	0·941		

3. Meßreihe:		4. Meßreihe:	
	Volt		Volt
—10°	0·901	—10°	0·902
— 5°	0·909	— 7°	0·910
— 3°	0·929	— 2°	0·948
— 1°	0·958	— 1°	0·957
0°	0·970	0°	0·973
1°	0·927	2°	0·963
3°	0·922	4°	0·947
4°	0·939	6°	0·959
5°	0·947	9°	0·988

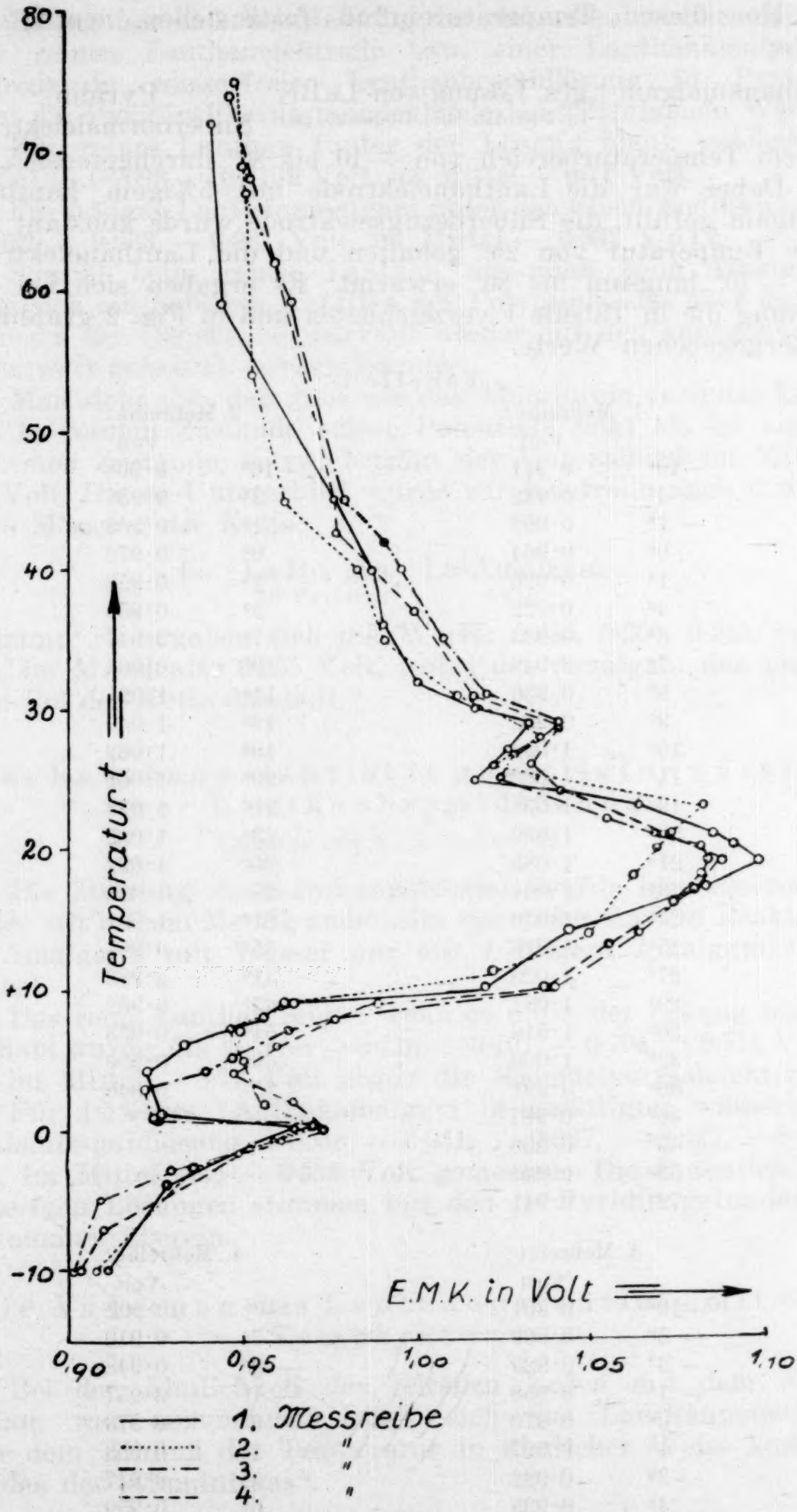

80
70
60
50
40
30
20
+10
0
-10
Temperatur t
E.M.K. in Volt
0,90
0,95
1,00
1,05
1,10
1. Messreihe
2. "
3. "
4. "

Fig. 2.

(Fortsetzung von Tabelle 1.)

3. Meßreihe:		4. Meßreihe:	
	Volt		Volt
7°	0·963	10°	1·036
8°	0·976	13°	1·055
10°	1·039	17°	1·080
14°	1·064	19°	1·087
16°	1·074	21°	1·071
18°	1·082	24°	1·041
19°	1·084	26°	1·032
20°	1·082	29°	1·041
21°	1·069	31°	1·016
22°	1·055	37°	0·999
25°	1·024	45°	0·976
27°	1·028	62°	0·959
28°	1·032	68°	0·952
29°	1·041	74°	0·947
31°	1·020		
35°	1·008		
40°	0·996		
42°	0·991		
45°	0·979		
59°	0·964		
67°	0·951		
75°	0·948		

Die Potentialtemperaturkurve des Lanthans zeigt drei Umkehrungen. Zunächst steigt das Potential bis 0°, fällt dann scharf ab, um bald wieder zu einem Höchstwert bei 19° anzuwachsen. Hier kehrt sich die Kurve um, zeigt aber von 26 bis 29° ein nochmaliges Ansteigen, um dann bis über 70° langsam abzunehmen.

Aus dieser Kurve kann man, ebenso wie der eine von uns für Aluminiumbromid zeigte[3], Schlüsse auf die Umwandlungsprodukte der $LaBr_3$-Pyridinverbindungen ziehen. In ihrer Form deutet die Kurve auf einen mehrfach retrograden Verlauf der Löslichkeitskurve. Da zu einem näheren Studium dieser Erscheinungen aber auch die analytische Bestimmung der Löslichkeit des $LaBr_3$- bei den verschiedenen Temperaturen notwendig ist, soll die Auswertung der Kurve einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

6. Die Potentiale der Lanthanamalgame mit verschiedenem Lanthangehalt bei 25°.

Endlich haben wir, um den Einfluß der Zusammensetzung der La-Amalgame auf das Potential festzustellen, auch die Reihe der Amalgame zwischen 0 und 100% Lanthan in gesättigter $LaBr_3$-Lösung in Pyridin gegen die früher beschriebene Silber-Pyridin-Bezugselektrode bei 25° durchgemessen.

---

[3] R. Müller, l. c.

Wie aus der Zusammenstellung der Meßergebnisse in Tabelle 2 und aus deren graphischer Wiedergabe in Fig. 3 hervorgeht, ist das Potential der Amalgame im Gebiet von ca. 5 Gewichtsprozenten bis 97·1 Gewichtsprozent innerhalb eines Schwankungsbereiches von 0·04 Volt konstant.

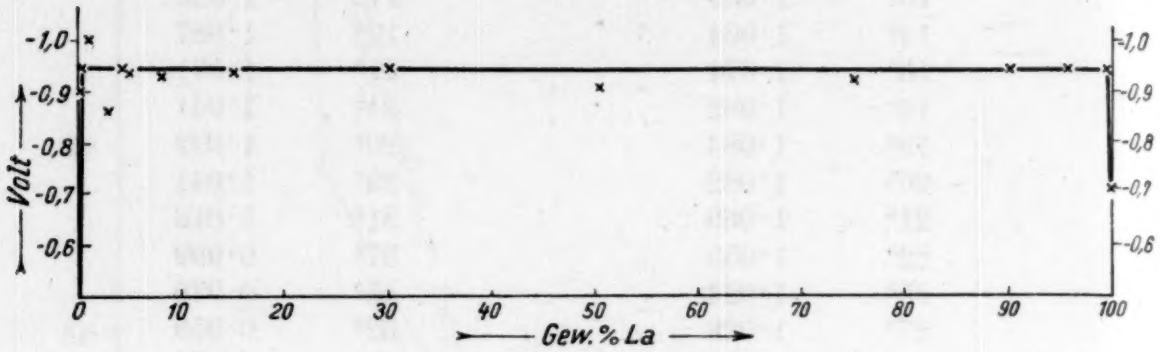


Fig. 3.

Auf der lanthanreichen Seite fällt die ε—x-Kurve erst bei ganz geringen, experimentell nicht mehr zu verwirklichenden Quecksilbergehalten steil auf das Potential des reinen Lanthans ab.

Auffallend sind die Unregelmäßigkeiten bei den Potentialen der flüssigen Amalgame im Bereich von 0—5 Gew.-% Lanthan, in welchem Schwankungen des Potentials bis zu 0·15 Volt auftreten. Es ist dies dasselbe Gebiet, in welchem auch die eingangs erwähnten Verflüssigungserscheinungen beim Schütteln auftraten. Inwieweit hier ein Zusammenhang besteht, kann noch nicht entschieden werden.

Zusammenfassend ist also über das elektromotorische Verhalten des Lanthans zu sagen, daß sich dieses Metall im allgemeinen ganz ähnlich wie das Aluminium verhält.

Tabelle 2.

Atom-% Lanthan	Gew.-% Lanthan	1. Meßreihe E. M. K. in Volt	2. Meßreihe E. M. K. in Volt
0	0	0·376	0·376
0·36	0·25	0·829	0·811
0·72	0·5	0·945	0·939
1·44	1·0	1·014	1·031
2·86	2·0	0·901	0·881
3·57	2·5	0·878	0·878
4·27	3·0	0·855	0·858
6·39	4·5	0·945	0·945
7·05	5·0	0·933	0·932
11·15	8·0	0·929	0·939
20·30	15·0	0·934	0·931
38·21	30·0	0·943	0·940
58·90	50·0	0·908	0·912
80·88	75·0	0·925	0·926
92·84	90·0	0·944	0·935
97·19	96·0	0·943	0·952
100·00	100·0	0·71	0·7105

Die an reinem Lanthan gemessenen Potentiale zeigen durchwegs, wahrscheinlich infolge von Oxydhautpassivierung Potentialwerte, die es verhältnismäßig edel erscheinen lassen. Durch Amalgamieren wird die Oxydhautpassivierung ebenso wie bei Aluminium aufgehoben und es werden unedle Werte, die in ihrer Größenordnung dem Aluminium nahekommen, gemessen.

Über das elektromotorische Verhalten der seltenen Erdmetalle und ihrer Amalgame

(II. Mitteilung)

Versuche mit Cer

Von

Robert Müller und H. J. Schmidt

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

1. Herstellung und Eigenschaften der Ceramalgame.

Auch das Cermetall haben wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Treibacher chemischen Werke zu verdanken, die unsere Arbeit durch wiederholtes Übersenden von Metallproben unterstützten.

Das Cermetall war nicht ganz rein, es enthielt nach der Analyse der Treibacher Werke

	97·4 %	Erdmetalle, davon 92·6% Cer
ferner	0·31%	Eisen
	0·18%	Silizium
	0·14%	Kalzium
	0·12%	Magnesium und
	1·85%	Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor.

Da die Amalgame des Cer gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind, indem sie z. B. an der Luft sofort unter Feuererscheinung reagieren, war die Herstellung sowie das Arbeiten mit denselben unter Luftabschluß notwendig. Die Amalgame wurden, wie in der vorhergehenden Mitteilung für die Lanthanamalgame beschrieben wurde, in kleinen, evakuierten Glasbomben, aus denen sie dann gleich in das Elektrodengefäß umgefüllt werden konnten, hergestellt. Die Luft wurde durch trockenes CO_2 verdrängt und die Bombenrohre dann evakuiert und zugeschmolzen. So kam das Cer beim nachfolgenden Erhitzen auf ca. 600° in eine fast reine Quecksilberatmosphäre, und nach 24 Stunden war der Amalgamierungsvorgang meistens beendet. Durch Schütteln konnte die Vereinigung des Cers mit dem Quecksilber bedeutend beschleunigt werden. Die Herstellung der Amalgame des Cers macht viel größere Schwierigkeiten als die des Lanthans.

Es gelang zwar, Amalgame bis zu 15 Gew.-% Cergehalt herzustellen, aber die festen unter ihnen konnten wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Luft nicht unzersetzt in das Elektrodengefäß gebracht werden; deshalb konnten von den niederprozentigen Amalgamen nur jene bis zu 8 Gew.-% Cer gemessen werden.

Bei den hochprozentigen Amalgamen gelang es, mit dem Cergehalt bis auf 75 Gew.-% herunterzugehen.

Die Herstellung der Amalgame zwischen 15 und 75% Cer mißlang vollständig. Bei der zur Vereinigung von Cer und Hg notwendigen hohen Temperatur schmolzen diese Amalgame meist an die Glaswände an und reduzierten diese, indem sich eine schwarze Masse bildete. Die Amalgame in diesem Gebiet waren sehr schwer schmelzbare schwarze, nichtmetallisch aussehende, spröde Massen, deren elektromotorische Messung nicht möglich war. Erst von einem Gehalt von 75% Cer aufwärts konnten wieder bessere Produkte erzielt werden, allerdings zerfielen auch die Amalgame von 75 bis 80% sehr schnell.

Das fertige Amalgam wurde unter flüssigem Paraffin oder Paraffinöl aufgehoben und auch unter Paraffinöl angebohrt, um einen Kupferdraht zur Stromleitung anzubringen. Die Anordnung zur praktischen Messung war dieselbe, wie sie in der vorhergehenden Mitteilung für Lanthan beschrieben wurde.

2. Das Potential der Cerelektrode in einer gesättigten Lösung von Cerbromid in Pyridin.

Das Potential des Cers und des Amalgams wurde in einer gesättigten Lösung von $CeBr_3$ in Pyridin bei 25° gegen die in voriger Abhandlung erwähnte Silber-Pyridinelektrode bestimmt.

Die Messung ergab folgende Werte:

Für reines Cer (unter der Lösung blank geschabt): **—0·721 Volt.**

Für 5%iges Ceramalgam unter denselben Bedingungen: **—0·965 Volt.**

Das Ceramalgam zeigt also wie das Lanthan ein um ca. 0·25 Volt negativeres Potential als das reine unter der Lösung blank geschabte Cer. Der Unterschied des Potentials zwischen reinem Metall und Amalgam wurde so wie beim Lanthan auch hier durch direkte Messung der Kette

$$\text{Ce} \mid \underset{\text{in Pyridin}}{\text{CeBr}_3 \text{ ges.}} \mid \underset{5\%\text{ig}}{\text{Ce Amalgan}}$$

bestimmt und die Zahlen 0·239, 0·249, 0·248, 0·242 Volt, im Mittel also 0·245 Volt gefunden.

Die Potentiale der Cerelektrode fielen zeitlich schnell ab, nahmen aber sofort wieder die ursprünglichen Höchstwerte an, wenn das Cer geschabt oder beim Amalgam die Oberfläche durch Rühren erneuert wurde. Die Cerelektrode ist gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich, an der Luft geschabtes Cer zeigte ein bedeutend geringeres Potential als das unter der Lösung geschabte, da es sich sofort oxydierte.

3. Das Cerpotential in gesättigter wässeriger Cerbromidlösung.

Bei der Messung der Potentiale in wässeriger Lösung ergaben sich Schwierigkeiten wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Ceramalgams mit Wasser. Es wurde daher zur Messung das 1·5%ige Ceramalgam verwendet, welches das Wasser verhältnismäßig wenig zersetzte, wenn die Cerbromidlösung gesättigt war. Es wurde der Spannungsunterschied gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen und bei diesen Messungen die Zwischengefäße zwischen den beiden Elektroden mit gesättigter Ammoniumnitratlösung gefüllt. Die Messung mußte sehr schnell durchgeführt werden, da sich die erneuerte Oberfläche sowohl beim Amalgam als auch beim reinen Metall sofort wieder oxydierte.

Für das reine Cer ergaben sich die Werte: —0·727, —0·733, —0·725, —0·731 Volt, im Mittel also —**0·739 Volt.** Und für das Amalgam die Werte: —0·956, —0·945, —0·948, —0·933 Volt, im Mittel also —**0·946 Volt.** Diese Werte kann man innerhalb der Meßgenauigkeit als identisch mit den in gesättigten Pyridinlösungen gemessenen Werten ansehen.

Die Änderung des Cerpotentials mit der Temperatur.

Um auch den Temperatureinfluß auf das Cerpotential in gesättigten Lösungen von Cerbromid in Pyridin oder den Einfluß der Löslichkeit festzustellen, wurde die Kette: Ceramalgam, 5%ig — $CeBr_3$-Lösung, gesättigt in Pyridin — Pyridin-Silber-Normalelektrode im Temperaturgebiet von —10° bis +80° in analoger Weise wie beim Lanthan durchgemessen.

Es ergaben sich die folgenden, in der Tabelle 1 verzeichneten Werte, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Von —10° bis 0° steigt das Potential linear an, hält sich dann bis 7° auf gleicher Höhe, bzw. fällt etwas ab, um wieder bis 26° zuzunehmen. Hier kehrt sich die Richtung der Kurve um, das Potential wird bis 31° wieder niedriger, von wo sich dann wieder eine Zunahme und ab 34° eine endgültige Abnahme des Potentials zeigt.

Temperatur t

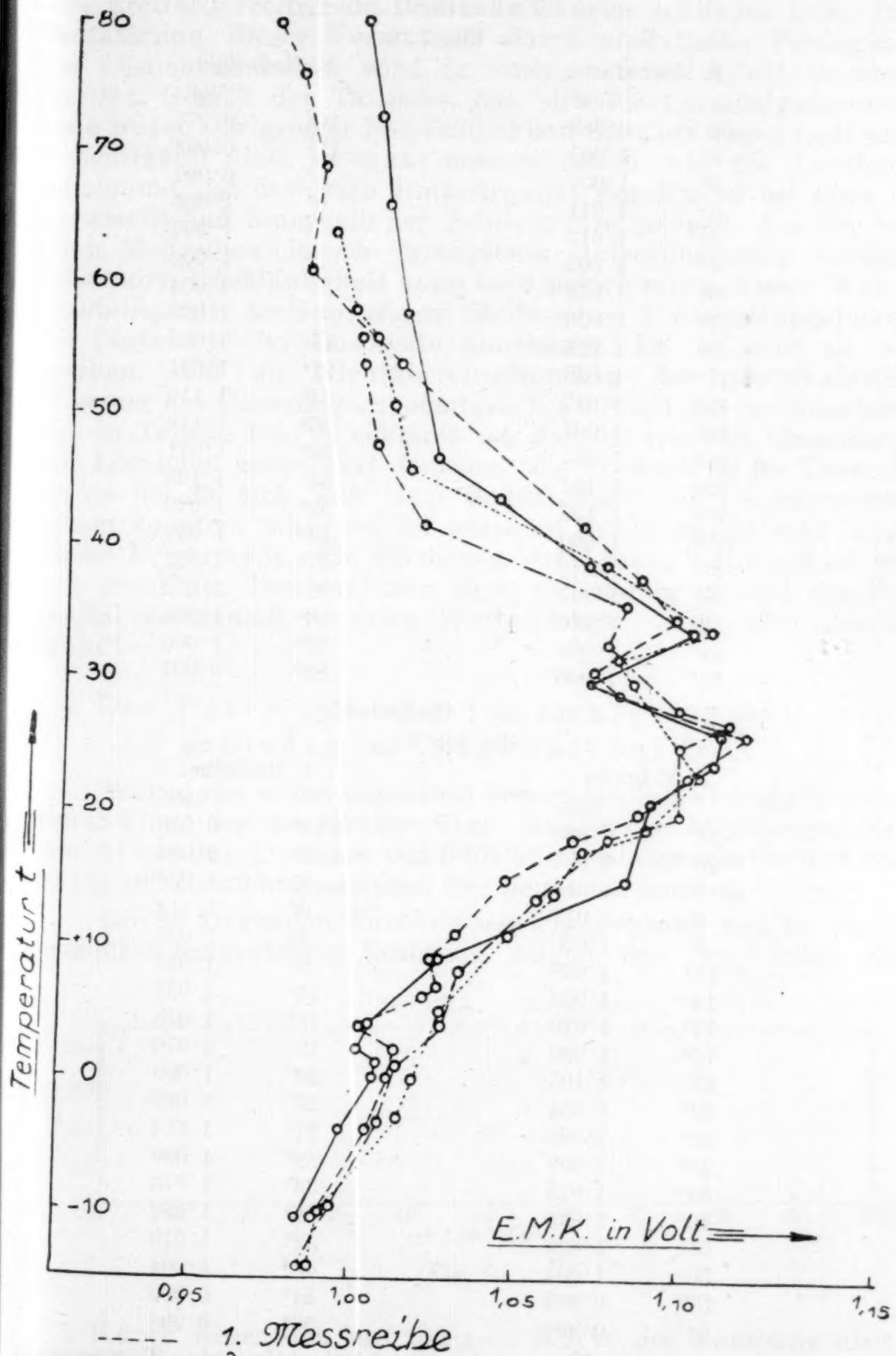

80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
Temperatur t
E.M.K. in Volt
0,95
1,00
1,05
1,10
1,15
1. Messreihe
2. "
3. "
4. "

Fig. 1.

Tabelle 1.
(Zu Fig. 1.)

1. Meßreihe:		2. Meßreihe:	
	Volt		Volt
—10·5°	0·989	—16°	0·977
— 4°	1·005	—11°	0·983
— 3°	1·007	— 4°	0·997
0°	1·011	0°	1·006
2°	1·013	1°	1·007
4°	1·003	2°	1·002
5°	1·022	4°	1·004
7°	1·026	9°	1·026
9°	1 024	15°	1·083
11°	1·032	21°	1·091
15°	1·047	24°	1·110
18°	1·067	26°	1·112
20°	1·087	30°	1·071
23°	1·102	34°	1·103
26°	1·119	39°	1·070
29°	1·080	44°	1·042
31°	1·072	47°	1·022
35°	1·097	58°	1·012
38°	1·086	66°	1·006
42°	1·068	73°	1·006
54°	1·000	80°	0·997

Tabelle 1 (Fortsetzung).
(Zu Fig. 1.)

3. Meßreihe:		4. Meßreihe:	
	Volt		Volt
—14°	0·988	—14°	0·986
—10°	0·991	— 9°	0·994
— 3°	1·015	— 3°	1·008
0°	1·019	0°	1·014
5°	1·028	4°	1·028
11°	1·038	8°	1·033
14°	1·052	13°	1·057
17°	1·070	18°	1·078
19°	1·090	19°	1·076
23°	1·105	20°	1·099
30°	1·084	25°	1·099
32°	1·080	27°	1·114
34°	1·099	28°	1·090
39°	1·075	33°	1·776
46°	1·014	36°	1·082
51°	1·009	42°	1·019
56°	1·004	48°	1·004
57°	0·995	54°	0·999
64°	0·990	56°	0·998

Wenn man den Potentialverlauf bei steigender Temperatur mit jenem des Lanthans, das, wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt, unter denselben Bedingungen gemessen wurde, vergleicht, so sieht man, daß die Form der Kurven mit jenen des Lanthans nahe übereinstimmt.

Auch beim Cer ist die Kurve dreifach rückläufig, was auf eine dreifach retrograde Löslichkeitskurve schließen läßt. Die Bestätigung dieser Vermutung durch analytische Festlegung der Löslichkeitskurve wird in einer späteren Arbeit gegeben werden. Gemäß der Tatsache, daß sich die Ceramalgampotentiale wegen der großen Empfindlichkeit des Cers gegen Luft und Feuchtigkeit nicht so exakt messen lassen wie die Lanthanamalgame, ist der erste Umkehrpunkt der Kurve bei etwa 0° verwischt und innerhalb der Fehlergrenze gelegen. Aus der bei allen Meßreihen jedoch wenigstens andeutungsweise wiederkehrenden Rückläufigkeit kann man jedoch mit gewisser Wahrscheinlichkeit auch an dieser Stelle einen Umwandlungspunkt der Cerbromid-Pyridinsolvate annehmen. Es ist hier zu bemerken, daß die Nichtübereinstimmung der vorerwähnten Messung des Ceramalgampotentials bei 25° mit der entsprechenden in Tabelle 1 so zu erklären ist, daß die ersteren Messungen mit Lösungen ausgeführt wurden, die wochenlang im Thermostaten bei 25° sich mit dem Bodenkörper ins Gleichgewicht setzen konnten, während im letzteren Fall auch bei sehr langsamer Erwärmung die Sättigung der Lösung naturgemäß bei den jeweiligen Temperaturen nicht vollständig ist und das Potential demgemäß unedlere Werte zeigen muß, also „nachhinkt".

4. Die Potentiale der Ceramalgame mit verschiedenem Cergehalt bei 25° C.

Wegen der schon einleitend bemerkten Schwierigkeiten der Herstellung der Amalgame über das ganze Mischungsgebiet konnte nur das Amalgam von 6 bis 8 Gewichtsprozenten und von 75 bis 100 Gewichtsprozenten Cer gemessen werden.

Die in folgenden Tabellen wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Resultate zeigen, daß der Verlauf der

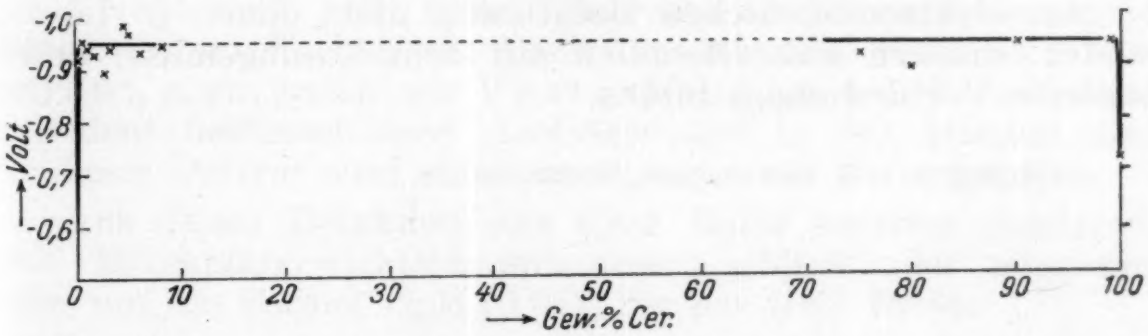


Fig. 2.

ε—x-Kurve wesentlich mit der ε—x-Kurve des Lanthans übereinstimmt. Die Amalgame bis 99% Cer zeigen ein im Bereiche von 0·05 Volt konstantes Potential von etwa 0·95 Volt. Der Abfall des Potentials zu dem des reinen Metalles erfolgt jedenfalls sehr steil.

Tabelle 2.

Atom-% Cer	Gew.-% Cer	1. Meßreihe E.M.K. in Volt	2. Meßreihe E.M.K. in Volt
0	0	0·379	0·379
0·36	0·25	0·920	0·941
0·71	0·5	0·960	0·952
1·42	1·0	0·945	0·973
2·18	1·5	0·942	0·946
3·53	2·5	0·897	0·877
4·64	3·0	0·939	0·946
6·31	4·5	0·985	0·976
7·00	5·0	0·970	0·964
8·58	6·0	0·934	0·975
11·60	8·0	0·943	0·948
81·09	75·0	0·924	0·918
85·12	80·0	0·895	0·880
92·78	90·0	0·943	0·935
96·45	95·0	0·945	0·939
99·23	99·0	0·949	0·942
100·0	100·0	0·721	0·721

Bei den niederprozentigen Ceramalgamen zeigen sich im Bereich von 1 bis 5% wieder stärkere Schwankungen innerhalb 0·1 Volt, deren Ursache vielleicht in sekundären Störungen der Messung bei niedrigem Cergehalt durch Herauslösen des elektromotorisch wirksamen Metalles aus der Oberfläche liegt. Das Ergebnis der Messung gleicht also völlig dem an Lanthan, die Fehlergrenze der Messungen ist aber wegen der größeren Empfindlichkeit der Ceramalgame größer. Wegen der großen Ähnlichkeit der seltenen Erdmetalle untereinander darf man wohl schließen, daß sich auch die übrigen Glieder ganz ähnlich verhalten, d. h. daß sie in ihrem elektromotorischen Verhalten sich an das Aluminium anschließen, dessen Verhalten, wie der eine von uns es kürzlich ausführte [1], einerseits durch Oxydhautpassivierung, anderseits dadurch charakterisiert ist, daß diese Metalle bei der elektromotorischen Betätigung nicht Ionen in Lösung senden, sondern wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel undissoziierte Verbindungen bilden.

[1] R. Müller, Z. Elektrochem. 35, 1929, 240.

Untersuchungen über das Breïn aus Manila-Elemiharz

Von

Alexander Rollett

Aus dem Chemischen Instistut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Neben den Amyrinen stellte bereits im Jahre 1851 Baup[1] im Elemiharz drei andere, jedoch ähnliche Bestandteile fest (Breïn, Breïdin, Bryoidin). Während nun das Bryoidin später von mehreren Autoren[2] aufgefunden wurde, gelang es nicht, die beiden anderen Bestandteile nachzuweisen. Erst Vesterberg[3] fand in den Rückständen der Amyrinreinigung Kristalle, die er als Breïn anspricht. Bei der weiteren Reinigung findet er zwei verschiedene Kristallformen, von denen die eine klare, farblose Kristalltäfelchen bildet, die er in seiner Arbeit als Kristalle *A* bezeichnet, welche durch Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 216—217° gaben, sowie derbere, wahrscheinlich prismatische Kriställchen (Kristalle *B*). Letztere lieferten nur einen unscharfen Schmelzpunkt (170—180°) und gaben nach viefachem Umkristallisieren eine geringe Menge an Kristallen *A*. Durch Azetylieren erzielte Vesterberg jedoch auch aus diesem tiefschmelzenden Anteil das gleiche Azetylderivat wie aus dem Breïn *A* und vermutet deshalb, daß es sich hier entweder um ein noch unreines Breïn, welches sich von den Beisubstanzen nur schwer trennen läßt, oder um eine besondere Modifikation desselben handeln könne.

Bei der Cholestolprobe nach Liebermann gibt Breïn eine Gelbfärbung, die beim Erwärmen in Schwarzbraun umschlägt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Breïn azetyliert, u. zw. treten, wie Vesterberg aus dem Verseifungsäquivalent bestimmt, zwei Azetylgruppen in das Molekül ein. Für dieses Derivat wird ein Schmelzpunkt von 196° angegeben.

Aus diesen Befunden, aus einer Reihe weiterer Analysen sowie Molekulargewichtsbestimmungen schließt der genannte Autor auf die Formel $C_{30}H_{48}(OH)_2$ für das freie Breïn.

Durch eine Änderung in der Darstellung des Rohamyrins gelang es mir, diesen, seit den Arbeiten Vesterbergs nicht mehr aufgefundenen Körper in kleinen Mengen zu erhalten. Die

---

[1] Baup, Jahrber. Chem. 1851, S. 528.

[2] Flückiger N., Rep. Pharm. *24*, S. 220; Vesterberg, Keminska studier öfver nagra hartser, Upsala 1890, S. 99; Tschierch u. Cremer, Arch. Pharmaz. 1902, S. 308.

[3] Ber. D. chem. Ges. *39*, 1906, S. 2468.

Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß das Harz zuerst einer Wasserdampfdestillation unterworfen und der hinterbleibende Rückstand nun erst der Alkoholbehandlung unterzogen wurde.

In den vereinigten Alkoholauszügen, die durch Abdestillieren am Wasserbade vom Lösungsmittel weitgehend befreit waren und eine honigartige Konsistenz besaßen, traten nach mehrmonatigem Stehen bei Zimmertemperatur Kristalle auf, die sich zuerst in den oberen Teilen festsetzten, dann aber auch in der ganzen Masse erschienen. Trotz der hohen Viskosität des Substrates ging die Filtration verhältnismäßig gut vonstatten. Das erhaltene Produkt zeigte nach fraktioniertem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 180—190°. In ihren Eigenschaften entspricht sie den von Vesterberg stammenden Angaben für das Breïn.

Eine zweite, noch unreinere Fraktion wurde azetyliert und ergab als Reaktionsprodukt einen Körper, der nach abwechselndem Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton einen Schmelzpunkt von 195° (unkorr.) erreichte. Es ist sonach identisch mit dem vom vorzitierten Autor gefundenen Azetylderivat (F. P. 196°).

Versuche, aus diesen tiefschmelzenden Produkten durch Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton das hochschmelzende Breïn *A* zu erhalten, schlugen fehl. Dieses konnte jedoch leicht durch Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel erhalten werden, wobei, um eine allenfalls mögliche Veresterung zu vermeiden, die Behandlung am Wasserbade vorgenommen wurde. Das abgeschiedene Breïn zeigte einen Schmelzpunkt von 218—219° (unkorr.).

Aus der Mutterlauge fallen bei Wasserzusatz zuerst niederschmelzende Anteile (F. P. 170—180°) und zuletzt Öltropfen aus. Um die Vermutung einer eventuellen Umlagerung in höherschmelzende Produkte, wie sie sich ja mehrmals, unter anderen auch bei Säuren des Sandarakharzes[4], beobachten ließ, auszuschließen, wurde das Rohbreïn nach Netzen mit wenigen Tropfen Alkohol mit 10%iger Schwefelsäure am Wasserbade erhitzt, doch zeigte der Schmelzpunkt der Substanz nach solcher Behandlung keine Veränderung.

Es ergibt sich hieraus, daß die tiefschmelzenden Fraktionen (Breïn *B* Vesterbergs) nur aus einem mit einer schwer abtrennbaren Verunreinigung vermengten Breïn bestehen.

Die Baeyersche Reaktion, mit Breïn in alkoholischer Lösung durchgeführt, ergibt nur eine minimal schnellere Entfärbung als die Blindprobe. Erst nach mehreren Minuten konnte eine Veränderung festgestellt werden, hingegen ungesättigte Vergleichssubstanzen sofortigen Eintritt der Reaktion gaben.

Durch Einwirkung sowohl von Benzoylchlorid als auch Benzoesäureanhydrid wurde derselbe Benzoesäureester erhalten, der sich aus der Anhydridschmelze jedoch leichter reinigen ließ.

---

[4] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 2, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 478.

Er kristallisiert aus Alkohol mit einem Molekül Kristallösungsmittel und zeigt nach Trocknung einen Schmelzpunkt von 209 bis 210° (unkorr.).

Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung führten mit sehr schlechter Ausbeute zu einem Körper, der in Nadeln kristallisierte und einen Schmelzpunkt von 162—163° (unkorr.) aufwies. Die Tatsache, daß auch bei Verwendung größerer Mengen Chromtrioxyd nur Spuren saurer Anteile gefunden wurden, läßt vermuten, daß im Breïn keine primären Alkoholgruppen vorhanden sein dürften. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Oxydationsprodukt wurde ein Oxim erhalten, welches bei 246—248° unter Zersetzung schmilzt.

Die Analysen sowohl des oxydierten Körpers als auch seines Oximes lassen eine Entscheidung, ob es sich im ersten Falle um ein Diketon oder einen Keton-Alkohol, im zweiten um ein Diketonmonoxim oder einen Ketonoxim-Alkohol handle, nicht einwandfrei zu, um so mehr, als die Wasserstoffwerte bei der ganzen Serie nicht allzu verläßlich waren und eine abermalige exakte Wiederholung der Versuche durch die gering zur Verfügung stehende Menge sowie durch die schlechte Ausbeute bei der Oxydation nicht möglich war.

In Azetonlösung konnte durch neutrales Pergament keine Veränderung beobachtet werden. Die Einwirkung von Brom und Phthalsäureanhydrid auf Breïn sowie von Kaliumsulfat auf dessen Azetat lieferte keine greifbaren Ergebnisse und mußten auch hier die Versuche aus Materialmangel eingestellt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Vorhandensein eines zweiwertigen Alkohols im Elemiharze neuerlich festgestellt wurde. Dieser läßt sich allerdings nur unter günstigen Bedingungen gewinnen, da er nur in geringer Menge vorkommt. Die Formel des Breïns ist mit $C_{30}H_{48}(OH)_2$ mit einer ziemlichen Sicherheit festgestellt und dürften die beiden Hydroxylgruppen entweder sekundär oder die eine sekundär, die andere tertiär gebunden sein.

Die Versuche mußten aus Materialmangel vorläufig eingestellt werden.

Experimenteller Teil.

Gewinnung des Breïns.

Käufliches Elemiharz wurde ohne weiteres in einen Kolben gebracht und die flüchtigen Anteile mit Dampf abgetrieben. Von zirka 2 *kg* ließen sich rund 200 cm^3 ätherische Öle gewinnen. Als Rückstand hinterblieb eine gelblichweiße, in der Hitze plastische Masse, die, noch warm aus dem Destillierkolben ausgebracht, binnen kurzem zu einem festen Kuchen erstarrt, welcher sich kaum mehr klebrig anfühlt und in der Reibschale leicht zu einem groben Pulver zerrieben werden kann. Dieses

wurde in einem großen Pulverglas mit Äthylalkohol übergossen und bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Aus dem entstandenen glatten Brei ließ sich direkt aus dem Schüttelgefäß der alkoholische Auszug mittels eines Eintauchfilters entfernen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges hinterblieb das Rohamyrin als schwach gelbstichig-weißer Kuchen. Die alkoholischen Auszüge wurden gesammelt, soweit als möglich am Wasserbade eingeengt und zur Seite gestellt. Nach einigen Monaten zeigten sich darin Kristalle, die sich langsam vermehrten. Ungefähr ein halbes Jahr danach wurde die Masse, welche eine honigartige Konsistenz besaß, abgesaugt und ergab eine kleine Menge eines Körpers, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Kristallen *B* Vesterbergs entsprach.

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die erste Fraktion einen Schmelzpunkt von 180—190°. Später ausgefallene Anteile schmolzen um 170—180°. Bei weiterem Fraktionieren konnten trotz vielfacher Versuche keine höher schmelzenden Produkte erhalten werden.

Zur weiteren Reinigung wurde nun das Rohbreïn in Eisessig bei Wasserbadtemperatur gelöst, die Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung der Kristallisation überlassen. Die abgeschiedene Substanz besteht aus perlmutterglänzenden Plättchen, die einen Schmelzpunkt von 218—219° (unkorr.) besitzen. Bei Verwendung einer größeren Menge des Rohkörpers mußte die Behandlung zweimal durchgeführt werden, um denselben Reinheitsgrad zu erreichen.

Aus den Mutterlaugen fielen bei stufenweisem Wasserzusatz zuerst Breïn mit Schmelzpunkt 163—180° und zuletzt Öltropfen aus, die einen charakteristischen Terpengeruch besaßen.

Aus Alkohol kristallisiert Breïn mit einem Mol Kristalllösungsmittel, doch tritt bereits bei Absaugen eine oberflächliche Verwitterung ein.

4·377 *mg* Substanz verloren nach 4stündigem Trocknen bei 100° 0·360 *mg*.
Ber. für $C_{30}H_{50}O_2 + CH_3CH_2OH$: 9·44%.
Gef.: 8·23%.

Analyse des getrockneten Körpers:

4·018 *mg* Substanz gaben 11·96 *mg* CO_2 und 4·38 *mg* H_2O
4·745 *mg* „ „ 14·185 *mg* CO_2 „ 4·650 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{30}H_{50}O_2$: C 81·37, H 11·39%.
Gef.: C 81·18, 81·53; H 12·20, 10·96%.

Nach den Angaben Vesterbergs wurde aus Rohbreïn das Azetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach abwechselndem Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton wurde der Schmelzpunkt 195° (unkorr.) erreicht.

Zur Analyse wurde der lufttrockene Körper verwendet und gaben:

4·184 *mg* Substanz 11·91 *mg* CO_2 und 3·67 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{34}H_{54}O_4$: C 77·51, H 10·34%.
Gef.: C 77·63, H 9·82%.

Benzoylierungsversuche.

Mit Benzoesäureanhydrid. Breïn wurde mit fast der doppelten Gewichtsmenge Benzoesäureanhydrid im Ölbade einige Stunden auf 150° erhitzt und das entstandene ölige Reaktionsprodukt zur Entfernung des Anhydridüberschusses zweimal mit Natriumkarbonatlösung am Wasserbade behandelt. Die weitere Reinigung erfolgte durch abwechselndes Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton.

Mit Benzoylchlorid. Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Breïn und Benzoylchlorid wurden auf 150° erhitzt, das auch in diesem Falle flüssige Substanzgemisch in der Kälte mit Natronlauge bis zum Verschwinden des überschüssigen Benzoylierungsmittels ausgeschüttelt, filtriert und schließlich wie oben umkristallisiert.

Das **Dibenzoylbreïn** stellt kurze, körnige Nadeln vor, die sich aus Alkohol mit einem Molekül Kristallösungsmittel abscheiden. Sie schmelzen nach dem Trocknen bei 209—210° (unkorr.). In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbrosa Farbe und gelber Fluoreszenz.

Die Bestimmung des Kristallösungsmittels wurde am Pregl schen Trockenblock bei einer Metalltemperatur von 180° vorgenommen.

46·570 *mg* Substanz verloren nach mehrmaligem Trocknen 2·640 *mg* Gewicht.
Ber. für $C_{44}H_{58}O_4 + C_2H_5OH$: 6·6%.
Gef.: 5·75%.

Zur Elementaranalyse wurde der Körper lufttrocken verwendet.

4·389 *mg* Substanz gaben 12·73 *mg* CO_2 und 3·61 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{44}H_{58}O_4$: C 81·16, H 8·99%.
Ber. für $C_{44}H_{58}O_4 + C_2H_5OH$: C 79·24, H 9·26%.
Gef.: C 79·10, H 9·20%.

Oxydationsversuche.

a) 0·5 *g* Breïn wurden in warmem Eisessig gelöst, mit 0·15 *g* Chromsäure versetzt und am Wasserbad zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Umsetzungsprodukt erreichte nach verlustreichem, mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton und Alkohol einen Schmelzpunkt von 161—163° (unkorr.).

Das Oxydationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, welche in konzentrierter Schwefelsäure eine rötlichgelbe Lösung geben, deren Farbe nach einigem Stehen in Gelbbraun umschlägt.

5·461 *mg* Substanz gaben 16·38 *mg* CO_2 und 5·10 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{30}H_{46}O_2$ (Diketon): C 82·12, H 10·58%.
Ber. für $C_{30}H_{48}O_2$ (Keton-alkohol): C 81·74, H 10·99%.
Gef.: C 81·80, H 10·45%.

Oximierung. 0·15 *g* des Oxydationsproduktes wurden mit 0·2 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 0·1 *g* wasserfreiem Natriumkarbonat in mit wenig Wasser verdünnten Alkohol am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Fällen mit Wasser und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol ergab ein bei 246—248° unter Verfärbung und Gasentwicklung schmelzendes Oxim.

1. 4·696 *mg* Substanz gaben 13·63 *mg* CO_2 und 4·20 *mg* H_2O
2. 4·350 *mg* „ „ 12·640 *mg* CO_2 „ 3·83 *mg* H_2O.

Ber. für $C_{30}H_{48}O_2N_2$ (Diketon-dioxim): C 76·86, H 10·33%.
Ber. für $C_{30}H_{47}O_2N$ (Diketonmonoxim): C 79·40, H 10·45%.
Ber. für $C_{30}H_{49}O_2N$ (Ketonoxim-alkohol): C 79·05, H 10·84%.
Gef. 1: C 79·16, H 10·01%.
Gef. 2: C 79·25, H 9·85%.

b) Derselbe Versuch mit 0·3 *g* Chromsäureanhydrid zeigt stärkere Selbsterwärmung. Der Umschlag in Grün tritt bereits in kurzer Zeit ein. Nach Fällung mit Wasser wurde mit verdünnter Lauge behandelt, um eventuell entstandene saure Anteile zu entfernen, doch tritt nach Ansäuern der filtrierten alkalischen Lösung nur eine minimale Trübung auf. Langwieriges Umkristallisieren des Rückstandes ergibt unter großen Verlusten dasselbe Produkt wie der erstangeführte Oxydationsversuch.

c) Bei Verwendung von nur 0·1 *g* des Oxydationsmittels blieb unverändertes Ausgangsmaterial im Rückstand. Die Ausbeute war gering und schlecht kristallisierbar.

d) Breïn, in vorbehandeltem Azeton mit neutralem Kaliumpermanganat längere Zeit zum Sieden erhitzt, ließ keine Reaktion erkennen.

Sämtliche Breïnderivate sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bereits in der Kälte gut, in der Wärme leicht bis sehr leicht löslich. Es mußte deshalb auch hier das schon mehrfach beschriebene Verfahren, durch Wasserzusatz in der Siedehitze den Überschuß des Lösungsmittels auszugleichen, verwendet werden.

Die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure

Von

Franz Hölzl, Thusnelda Meier-Mohar und Friedrich Viditz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Einleitung.

Die mittel- oder unmittelbare Veresterung komplexer Säuren dient insofern der Konstitutionsbeschreibung dieser Körperklasse, als die Isolierung von esterartigen Alkylierungsprodukten für die zugehörige Säure einen Nachweis ihrer Existenzmöglichkeit in der Pseudoform bedeutet.

Werden Zyanometallsäuren alkyliert, so geben die Resultate außerdem noch über die Art der koordinierten Zyanogruppen Aufschluß, indem sie diese als Reste der stabilen oder instabilen Blausäure erkennen lassen.

Bereits H. L. Buff[1] versuchte am Beispiel der Ferrozyanwasserstoffsäure mit Hilfe der klassischen Methode durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholischen Säurelösungen Ester einer Zyanometallsäure herzustellen. Allein die von ihm erhaltenen, vorerst als Ester und später als Iminoäther[2] beschriebenen Produkte wurden von A. Baeyer und V. Villiger[3] als Oxoniumsalze erkannt. Ihr Salzcharakter wurde unlängst noch weiter bewiesen[4].

Ebenso wurden mittels der gleichen Methode Alkoxoniumsalze der Hexazyanokobaltisäure[5] an Stelle von Estern erhalten. Mithin scheint es nicht möglich zu sein, auf diesem direkten Wege zu Estern der Zyanometallsäuren zu gelangen.

Hingegen wurden durch erzwungene Veresterung zahlreiche Alkylderivate dieser Säuren mit Estercharakter gewonnen. So wurden durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz der Ferrozyanwasserstoffsäure von dieser verschiedene alkylierte Abkömmlinge[6 7 8] erhalten.

---

[1] H. L. Buff, Ann. Chem. Pharm. *91*, S. 253.

[2] Freund, Ber. D. ch. G. *21*, S. 931.

[3] A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. D. ch. G. *35*, S. 1102.

[4] F. Hölzl, Monatsh. Chem. *51*, 1928, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 1109.

[5] F. Hölzl, Th. Meier-Mohar u. F. Viditz erscheint dzt. Monatsh. Chem. *51*, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928.

[6] Freund, Ber. D. ch. G. *21*, S. 934.

[7] E. G. I. Hartley, Journ. Chem. Soc. London.

[8] F. Hölzl, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 71, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 71.

In der gleichen Art wurde von E. G. I. Hartley[9], jedoch unter Anwendung von Druck im geschlossenen Gefäß, die Kobaltizyanwasserstoffsäure in ihren Vollester

$$R_3Co(CN)_6$$

und ähnlich von Bolser und Richardson[10] in ihren sauren Ester

$$RH_2Co(CN)_6$$

umgewandelt.

Ebenso wurden die Zyanometallsäuren mit den Zentralatomen Chrom[11], Molybdän[12], Wolfram[13] und Kadmium[14] über ihre Silbersalze alkyliert.

Außerdem wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Kaliumsalze der Ferro-[15,16] und Molybdänzyanwasserstoffsäure[17] sowie der Tetrazyanokadmiumsäure[18] deren Alkylierung erzwungen.

Auf Grund dieser Angaben scheint es, daß in dieser Säureklasse Alkylierungen unter milden Umständen nicht zum Ziele führen. Hiedurch würde die Isolierung von Zyanometallsäureestern als Konstitutionsbeweis viel an Wert verlieren, denn alle gewonnenen Alkylierungsprodukte stammen nicht unmittelbar von den freien Säuren, sondern wurden auf dem Umwege über ihre Salze durch energische chemische Eingriffe gewonnen, die leicht von innermolekularen Umlagerungen begleitet sein können.

Allein das beobachtete Versagen der klassichen Esterifizierungsmethoden kann noch nicht als beweisend für deren prinzipielle Untauglichkeit angesehen werden, denn die Versuche wurden bisher nur innerhalb eines sehr engen Bedingungsbereiches, d. h. unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur angestellt. Es kann mithin erwartet werden, daß eine Änderung der äußeren Versuchsbedingungen zu einem anders gearteten Reaktionsablauf führt, so daß z. B. Ester entstehen, wo bisher nur das Auftreten von Alkoxoniumsalzen beobachtet wurde.

Die Berechtigung dieser Annahme beweist die vorliegende Arbeit.

Sie zeigt, daß bei etwas erhöhter Temperatur alkoholische Lösungen von Alkoxoniumhexazyanokobaltiat oder, was hiemit

---

[9] E. G. I. Hartley, Journ. Chem. Soc. London.

[10] Bolson und Richardson, Chem. Centr. I, 1913, S. 2024.

[11] F. Hölzl und Viditz, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 241, bzw. Sitzb. Ak.Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 241.

[12] F. Hölzl, ebenda *48*, 1927, S. 689, bzw. *136*, 1927, S. 689.

[13] F. Hölzl, ebenda *51*, 1929, S. 1, bzw. *137*, 1928, S. 953.

[14] F. Hölzl, ebenda, erscheint derzeit. Monatsh. Chem. *51*, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928.

[15] E. G. I. Hartley, Journ. Chem. Soc. London.

[16] F. Hölzl, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 76, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 76.

[17] F. Hölzl, ebenda *48*, 1927, S. 691, bzw. *136*, 1927, S. 691.

[18] F. Hölzl, erscheint gleichzeitig in diesen Heften, Bd. *51*, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928.

gleichbedeutend ist, von freier Hexazyanokobaltisäure im zugeschmolzenen Rohr in einiger Zeit in Lösungen übergehen, die Estersäuren bzw. Ester der angeführten Zyanometallsäure enthalten. Dadurch gewinnen die im folgenden niedergelegten Versuchsergebnisse für die Konstitutionsbeschreibung der komplexen Zyanometallsäuren und der koordiniert gebundenen Zyanogruppen selbst an Wert.

Außerdem sind die vorliegenden Versuche noch insofern von Interesse, als sich die ihnen zugrunde liegende Hexazyanokobaltisäure durch Stärke und außerordentliche Beständigkeit auszeichnet. Unter allen untersuchten Zyanometallsäuren repräsentiert sie die gegen chemische Angriffe widerstandsfähige Verbindung.

Die Arbeitsmethode.

Qualitative Voruntersuchungen hatten ergeben, daß beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Hexazyanokobaltisäure nach einiger Zeit karbylaminhaltige Stoffe entstehen, denn die Reaktionsmasse entwickelt auf Zusatz von wässeriger Lauge einen durchdringenden Karbylamingeruch.

Da die früheren Untersuchungen[19] dartun, daß bei der Alkylierung der Zyanometallsäuren stets karbylaminhaltige Produkte mit esterartigem Charakter entstehen, konnte in den Vorproben auf eine eingetretene Esterifizierung geschlossen werden. Diese Beobachtung führte zur weiteren Verfolgung des Experimentes, wobei es wünschenswert erschien, mit Hilfe eines bequemen Mittels einen Einblick in den Reaktionsfortgang zu gewinnen. Das konnte durch fortlaufende Säuretitrationen geschehen, denn die Hexazyanokobaltisäure ist eine sehr starke Säure, die sich unter Anwendung von Phenolphthalein bequem dreibasisch titrieren läßt.

Für die vorliegenden Untersuchungen ist das Verhalten der Alkoxoniumsalze von Wichtigkeit. Sie bilden sich beim Zusammenbringen der Hexazyanokobaltisäure mit Alkohol, also unter den Bedingungen der in Aussicht genommenen Alkylierungen. Die Alkoxoniumhexazyanokobaltiate verhalten sich bei der Titration wie die freie Säure und lassen sich bei Gegenwart von Phenolphthalein in wässeriger Lösung gleichfalls dreibasisch titrieren. 0·1406 *g* $[Co(CN)_6] . (C_2H_5OH . H)_3$, in 20 cm^3 Wasser gelöst, verbrauchten gegen den angeführten Indikator 11·80 cm^3 0·1 normale Natronlauge, was einem Gehalt von 61·00% $H_3[Co(CN)_6]$ entspricht. Die Theorie fordert 61·22%.

Bei der Veresterung wird ein saures Wasserstoffatom durch einen neutralen Alkylrest ersetzt. Wird dieser Vorgang von keiner unerwünschten Nebenreaktion begleitet, so muß mit dem Verschwinden eines Säureäquivalentes das Auftreten einer Isonitrilgruppe im Koordinationsraum Hand in Hand gehen.

[19] Freund, Hartley, Hölzl, l. c.

Zur Prüfung dieses Vorganges konnten, mit der Säuretitration gepaart, die von Guillemard ausgearbeiteten Karbylaminbestimmungsmethoden verwendet werden, welche auch bei Gegenwart von Nitril, Zyaniden oder Blausäure die quantitative Ermittlung von Isonitril zulassen[20].

Mithin ergab sich folgende Methode.

An Stelle der sehr hygroskopischen freien Hexazyanokobaltisäure wurden deren Alkoxoniumsalze

$$[Co(CN)_6]\ H(CH_3OH.H)_2,$$
$$[Co(CN)_6]\ (C_2H_5OH.H)_3 \text{ und}$$
$$[Co(CN)_6]\ (C_3H_7OH.H)_3$$

zur Einwaage verwendet. Sie wurden nach dem eigenen Verfahren[21] hergestellt und dienen dank ihrer relativen Beständigkeit und dem Mangel an hygroskopischen Eigenschaften als bequeme Wägeform der freien Säure.

Die leicht im reinen Zustande zugänglichen Substanzen wurden in einem kleinen Bombenrohr genau eingewogen, mit dem entsprechenden Alkohol versetzt und mit diesem eingeschmolzen. Durch Einbringen in den Dampfraum eines lebhaft siedenden Wasserbades wurde das Rohr auf eine annähernd konstante Temperatur von etwa 98° gebracht. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde es erkalten gelassen und geöffnet. Der Inhalt wurde mit wenig Wasser in einen Titrierkolben gespült und unter Anwendung von Phenolphthalein mit Natronlauge titriert.

In dieser Weise wurde der Rückgang des Säuregehaltes ermittelt.

Zur Bestimmung des entstehenden Isonitrils wurde die nach der Titration verbleibende Lösung in einen 500 cm^3 fassenden Rundkolben gebracht und mit 50 cm^3 30%iger Natronlauge versetzt. Der Rundholzkolben wurde mit einem Fraktionieraufsatz und mit einem gut wirkenden senkrecht abfallenden Kühler versehen. Als Vorlage diente ein Kjeldahlkolben mit 30 cm^3 20%iger Schwefelsäure.

Beim Anheizen tritt eine allmähliche Hydrolyse der isonitrilhaltigen Komplexe ein, die mit einer Karbylaminspaltung verbunden ist. Um dieses quantitativ aus dem Komplex zu entfernen, sind anhaltendes Kochen und sehr hohe Laugenkonzentrationen notwendig. Das gestaltet die folgende Destillation besonders wegen der hohen Beanspruchung der Gefäße zu einer unangenehmen Operation. Nach etwa einer Stunde Destillationsdauer konnte im Rückstand kein oder nur mehr spurenweise Isonitrilgeruch wahrgenommen und die Destillation abgebrochen werden.

---

[20] Guillemard, Ann. Chim. phys. VIII, *14*, 1908, S. 311.

[21] F. Hölzl, Th. Meier und F. Viditz, erscheint gleichzeitig in diesen Heften.

Das im Kjeldahlkolben angesammelte Destillat wurde mit Kalium- und Kupfersulfat versetzt und bis zum Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe eingeengt. Hiedurch wurde Isonitril zu primärem Alkylamin verseift.

Die kjeldahlisierte Lösung wurde in üblicher Weise mit Kalilauge versetzt und destilliert. Das Destillat wurde in 0·1 normaler Salzsäure aufgefangen und unter Anwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert.

In dieser Weise wurde die Menge des entstandenen Isonitrils ermittelt.

Die Ergebnisse der Äthylierung.

Die Äthylierungsversuche wurden mit tertiärem Äthoxoniumhexazyanokobaltiat ausgeführt. Dieses Salz wurde mit trockenem Äthylalkohol im Überschuß eingeschmolzen und zur Reaktion gebracht. Der absolute Alkohol war nach der Kalktrockenmethode hergestellt worden.

Die Versuche sind in der Tabelle I übersichtlich zusammengestellt. In dieser geben die Werte der Kolonne „L/E“ (Laugenverbrauch durch Einwaage) ein Maß für den Fortschritt der Reaktion an. Um auch Vergleiche mit den später angeführten Methylierungs- und Propylierungsversuchen in einfacher Weise zu ermöglichen, wurde L/E mit einem Faktor F multipliziert, der so gewählt worden ist, daß $L/E \,.\, F$ für den Anfangswert, also für die vollkommen unveresterte Alkohol-Hexazyanokobaltisäure gleich 100 wird. Bei vollkommener Veresterung sinkt dieser Bruch auf 0 ab, so daß der Wert $L/E \,.\, F$ augenfällig in Teilen von Hundert den Reaktionsfortgang anzeigt.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Einwaage „E“	Alkoholzusatz	Versuchsdauer	$n/10$-Laugenverbrauch „L“	$\frac{L}{E}$	$\frac{LF}{E}$
Theoretischer Anfangswert:				$\frac{30000}{M}$ cm^3	84·2	100·0
	g	cm^3	Stunden			
1	0·1406	0·0	0	11·80	84·0	99·7
2	0·2024	2·0	7	15·24	75·3	89·5
3	0·2392	2·0	10	14·64	61·0	72·4
4	0·0965	1·0	10	5·77	59·8	71·1
5	0·1567	1·0	10	9·43	60·1	71·4
6	0·1616	1·0	10	9·65	59·7	71·0
7	0·1600	1·0	10	9·80	61·0	72·5
8	0·2019	2·0	15	11·28	55·7	66·2
9	0·2020	2·0	15	11·39	56·4	67·0
Mittelwert für die Zeit $t = 0$					84·2	100·0
„ „ „ „ $t = 7$					75·3	89·5
„ „ „ „ $t = 10$					60·3	71·2
„ „ „ „ $t = 15$					56·0	66·6

In der Tabelle bedeutet M das Molekulargewicht von $[Co(CN)_6] . (H . C_2H_5OH)_3$ in Grammen.

Die Werte von $\frac{LF}{E}$ sind in der Figur 1 als Kurvenzug a eingetragen. Sie zeigen, daß in der gegebenen Zeit ein Drittel der Gesamtsäure verschwunden ist. Daß dieser Säureaufbrauch tatsächlich durch die Alkylierung nach dem Schema

$$\underset{(I)}{[Co(CN)_6]H_3} \rightarrow \underset{(II)}{\left[Co\begin{matrix}(CN)_5\\(CNR)\end{matrix}\right]H_2} \left[Co\begin{matrix}(CN)_4\\(CNR)_2\end{matrix}\right]H \rightarrow \underset{(IV)}{\left[Co\begin{matrix}(CN)_3\\(CNR)_3\end{matrix}\right]}$$

verursacht wird, ergibt sich aus der Bestimmung des Isonitrilgehaltes im Reaktionsprodukt (vgl. S. 4).

Nach 15stündiger Alkylierungsdauer (vgl. Vers. 8 und 9 der Tabelle 1) wurden 4·3% Isonitrilstickstoff gefunden, was einer 34·2%igen Veresterung von I → IV oder einer vollständigen Umwandlung von I → II im angeschriebenen Reaktionsschema gleichkommt. Da gleichzeitig der Säuregehalt der Reaktionsmasse um 33·8% (Vers. 8) zurückgegangen ist, ist tatsächlich mit dem Verschwinden von einem Säureäquivalent eine koordinativ gebundene Isonitrilgruppe entstanden. Hiemit ist der Eintritt der Alkylierung oder der Veresterung erwiesen. Wie aus dem Vergleich der verschwindenden Säureäquivalente und der hiefür auftretenden Isonitrilmoleküle 34·2 : 33·8 hervorgeht, verläuft die Äthylierung in den beobachteten Gebieten ohne wesentliche Nebenreaktionen.

Bei der Äthylierung bildet sich ein Eindrittelester der dreibasischen Hexazyanokobaltisäure. Dafür spricht auch die Darstellung von

$$\left[\begin{matrix}\cdot\,(CN)_5\\Co\\CNC_2H_5\end{matrix}\right](C_5H_5N.H)_2 \qquad (V)$$

durch Einwirkung von Pyridin auf das Reaktionsprodukt.

Nachdem Äthylalkohol und Hexazyanokobaltisäure durch 15 Stunden in einer zugeschmolzenen Bombe im Dampfraum eines siedenden Wasserbades erhitzt worden waren, wurde erkalten gelassen und die Reaktionsmasse nach Öffnen des Rohres abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von Pyridin ein schwach gelblicher Niederschlag ausgeschieden. Die Analyse dieses Körpers ergab einen Gehalt von 14·70% Kobalt, während sich für das oben angeschriebene sekundäre Pyridonium-äthylisonitril-pentazyano-kobaltiat 14·59% Kobalt berechnen.

Auch der angenäherte horizontale Verlauf der $\frac{LF}{E}$-Kurve in der Zeit um 15 Stunden, in welcher der Wert des Bruches innerhalb der analytischen Fehlergrenze genau zwei Drittel des

Wertes der unveresterten freien Säure (oder von deren Oxoniumsalz) beträgt, weist auf Bildung eines Eindrittelesters, also von Äthylisonitril-pentazyanokobaltisäure hin.

a Äthylierung; b Methylierung.

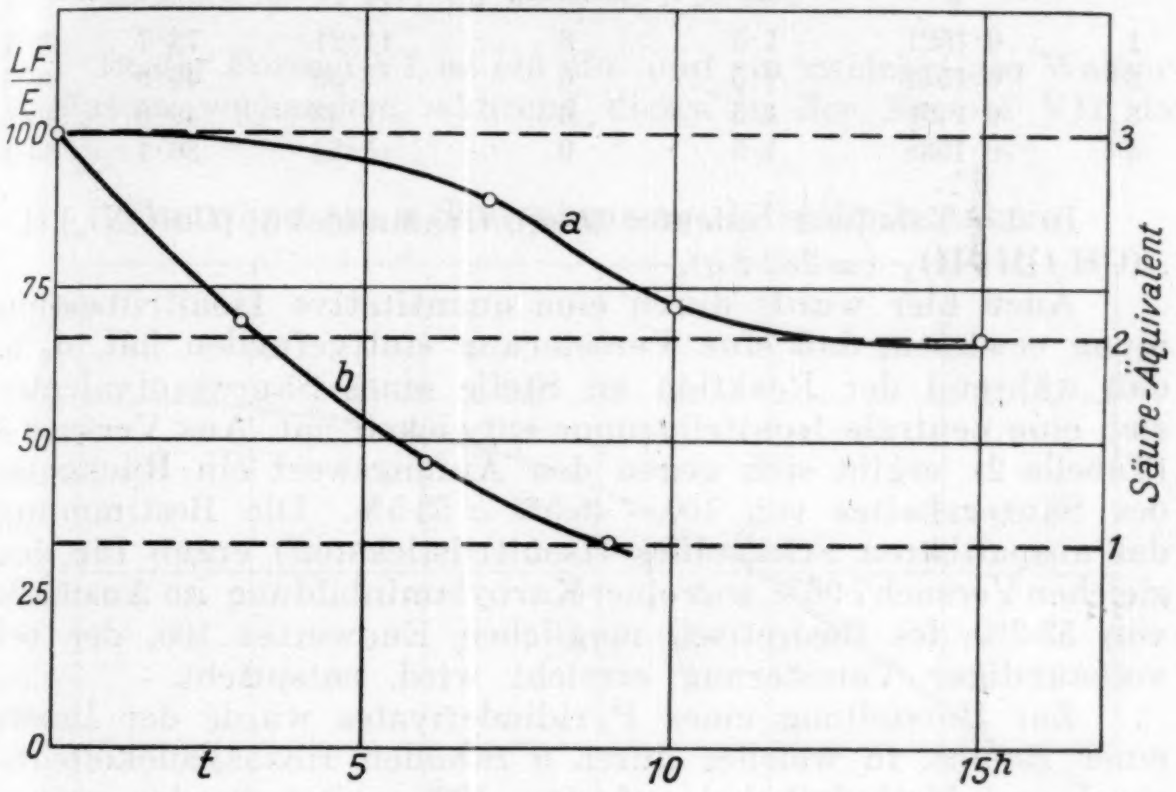


Fig. 1.

Zur Abhandlung: Die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure von Fr. Hölzl, Th. Meier-Mohar und F. Viditz.

Die Methylierungsversuche.

Die zu den Methylierungen verwendete Hexazyanokobaltisäure wurde in Form von sekundärem Methoxoniumhexazyanokobaltiat in die Bombenrohre eingewogen und mit absolutem (kalktrockenem) Methylalkohol nach dem Zuschmelzen des Rohres im Dampfraum eines siedenden Wasserbades zur Reaktion gebracht.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. $\frac{L}{E}$ läßt den Fortschritt der Reaktion in der Abnahme des Säuregehaltes erkennen. Durch den Faktor F', der so gewählt wurde, daß $\frac{L}{E} \cdot F'$ für das freie Methoxoniumsalz gleich Hundert beträgt, wird dieser Bruch mit den analogen Werten der Äth- und Propylierung vergleichbar. Diese Werte sind in Figur 1 als Kurvenzug *b* eingetragen.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Einwaage „E“	Alkohol-zusatz	Versuchs-dauer	$n/10$-Laugen-verbrauch „L“	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F'$
Theoretischer Anfangswert:				$\frac{30000}{M}$ cm^3	106·3	100·0
	g	cm^3	Stunden			
1	0·1521	1·5	3	11·21	73·7	69·2
2	0·1512	1·5	6	7·53	49·9	46·7
3	0·1498	1·5	6	7·43	49·6	46·5
4	0·1538	1·5	9	5·54	36·1	33·8

In der Tabelle 2 bedeutet M' ein Grammolekül $[Co(CN)_6]H \,.\, (CH_3OH \,.\, H)_2$ $(= 282{\cdot}2\ g)$.

Auch hier wurde durch eine quantitative Isonitrilbestimmung erwiesen, daß eine Veresterung stattgefunden hat, d. h. daß während der Reaktion an Stelle eines Säureäquivalentes sich eine neutrale Isonitrilgruppe entwickelt hat. Aus Versuch 3 (Tabelle 2) ergibt sich gegen den Anfangswert ein Rückgang des Säuregehaltes von $100 - 46{\cdot}5\% = 53{\cdot}5\%$. Die Bestimmung des abspaltbaren Stickstoffes (Isonitrilstickstoff) ergab für den gleichen Versuch 7·96%, was einer Karbylaminbildung im Ausmaße von 53·3% des theoretisch möglichen Endwertes 100, der bei vollständiger Veresterung erreicht wird, entspricht.

Zur Herstellung eines Pyridinderivates wurde der Inhalt einer Bombe, in welcher durch 9 Stunden Hexazyanokolbaltisäure und Methylalkohol auf etwa 100° erhitzt worden waren, abfiltriert und mit Pyridin im Überschuß versetzt. Es scheidet sich ein schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, für welchen die Analyse nach dem Trocknen einen Gehalt von 12·71% Kobalt und 26·68% Stickstoff ergab. Die folgende kleine Tabelle 3 zeigt, daß es sich hier höchstwahrscheinlich um ein anormales Pyridoniumsalz[22] handelt, dem die Formel

$$\left[\begin{matrix}(CN)_5\\ Co\\ CNCH_3\end{matrix}\right] H_2(C_5H_5N)_3 \text{ oder} \qquad \text{(VI)}$$

$$\left[\begin{matrix}(CN)_4\\ Co\\ (CNCH_3)_2\end{matrix}\right] H.(C_5H_5N)_3 \qquad \text{(VII)}$$

zuzuschreiben ist.

Tabelle 3.

Es enthalten theoretisch

(1) $[Co\ (CN)_3]\ H_3(C_5H_5N)_3$ Co: 12·96, N 27·70%

(2) $\left[\begin{matrix}(CN)_5\\ Co\\ CNCH_3\end{matrix}\right] H_2(C_5H_5N)_3$ Co: 12·56, N 26·87%

[22] Werner, Ber. D. ch. G. *36*, S. 149; Hj. Mandal, ebenda *53*, S. 2216, usw.

(3) $\left[\begin{matrix}(CN)_4\\ Co\\ (CNCH_3)_2\end{matrix}\right] H(C_5H_5N)_3$ Co: 12·20, N 26·09%

(4) $\left[\begin{matrix}(CN)_4\\ Co\\ (CNCH_3)_2\end{matrix}\right] H(C_5H_5N)_2$ Co: 14·93, N 27·73%

Gefunden für VI oder VII Co 12·71, N 25·73%.

In der Formel VI ist ein ein- und ein zweizähliges Wasserstoffatom vorhanden, während dieses in der Formel VII die

Propylierung: a Säureabnahme; b Isonitrilzunahme.

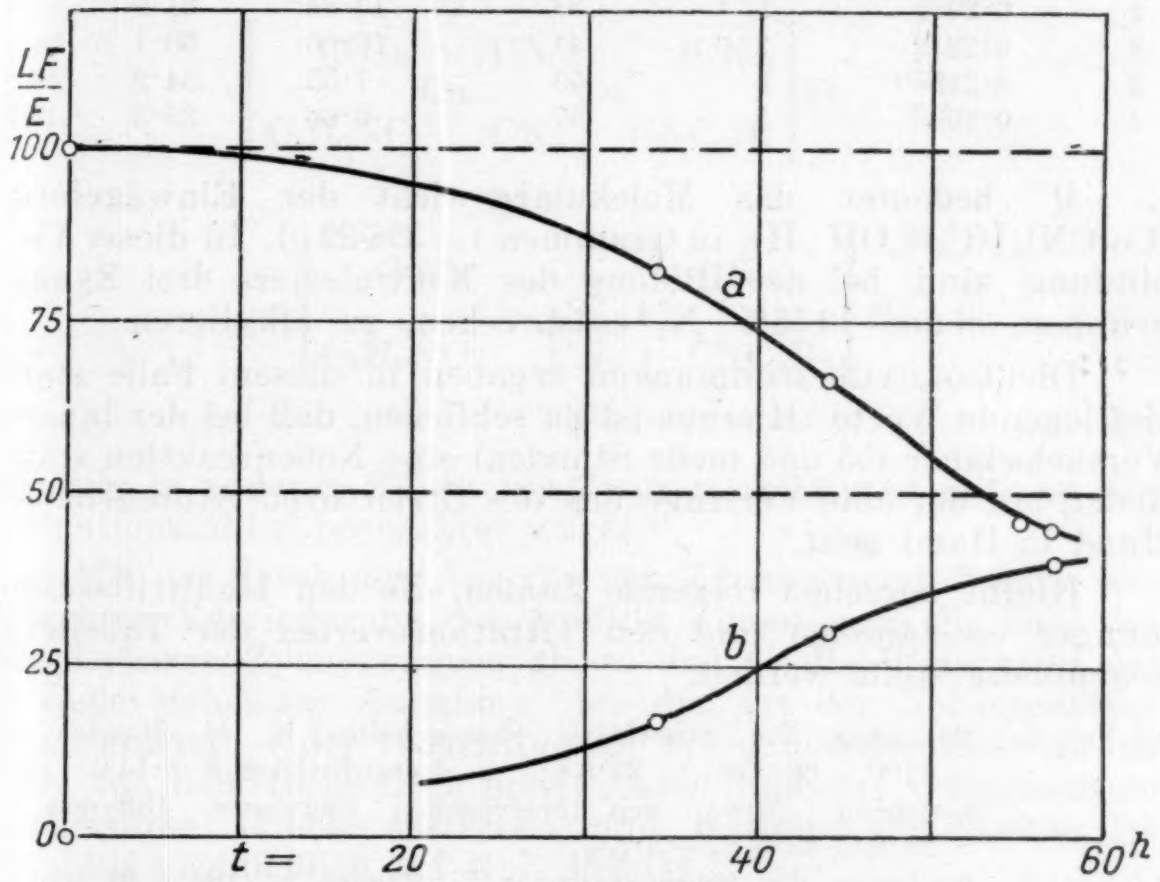


Fig. 2.

Zur Abhandlung: Die Alkylierung der Hexazyanokobaltisäure von F. Hölzl, Th. Meier-Mohar und F. Viditz.

Koordinationszahl Drei aufweist. Die Ungleichzähligkeit der beiden Wasserstoffatome kann vielleicht als ein Argument gegen die erste Formulierung aufgefaßt werden. Auch die Lage der Veresterung (Tabelle 2) nach 9 Stunden spricht für das Auftreten eines Abkömmlings der Tetrazyano-dimethylisonitrilkobaltisäure (also für VII), denn nach dieser Zeit sind bereits zwei Drittel der ursprünglich vorhandenen Säure alkyliert. So kann möglicherweise trotz der geringeren Analysenannäherung dem zweiten Formelbild der Vorzug gegeben werden.

Die Propylierung.

Bei der Propylierung wurde vom tertiären Propoxoniumhexazyanokobaltiat und *n*-Propylalkohol ausgegangen und im übrigen genau wie bei den anderen Versuchen verfahren. Die Ergebnisse bringt die

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Einwaage „*E*“	Alkoholzusatz	Versuchsdauer	*n*/10-Laugenverbrauch „*L*“	$\frac{L}{E}$	$\frac{LF''}{E}$
Theoretischer Anfangswert:				$\frac{30000}{M''}$ *cm*³	75·3	100·0
	g	*cm*³	Stunden			
1	0·2241	1	34	13·85	61·9	82·2
2	0·2242	1	44	10·00	50·1	66·4
3	0·2158	1	55	7·55	34·9	46·2
4	0·1996	1	57	6·66	33·3	45·5

M'' bedeutet das Molekulargewicht der Einwägeform $[Co(CN)_6](C_3H_6OH \,.\, H)_3$ in Grammen (= 398·32 *g*). In dieser Verbindung sind bei der Bildung des Neutralesters drei Zyanogruppen, denen 10·55% N_2 entsprechen, zu alkylieren.

Die Isonitrilbestimmungen ergaben in diesem Falle stark tiefliegende Werte. Hieraus ist zu schließen, daß bei der langen Versuchsdauer (55 und mehr Stunden) eine Nebenreaktion stattfindet, mit der eine Verringerung des titrierbaren Säuregehaltes Hand in Hand geht.

Hiefür sprechen folgende Zahlen, die den Isonitrilbestimmungen entstammen und den Titrationswerten der Tabelle 4 gegenübergestellt werden.

Ad Ver. 2. Rückgang des titrierbaren Säuregehaltes in 44 Stunden = = (100 — 66·4)% = 33·6%. — Isonitrilstickstoff 3·14%, entsprechend 29·8% des theoretischen Endwertes. Differenz = = 29·8 — 33·6 = — 3·8%.

Ad Ver. 3. Rückgang des Säuregehaltes in 57 Stunden = (100 — 46·2)% = = 53·8%. — Hiefür Isonitrilstickstoff 4·26%, entsprechend 40·4% des theoretischen Endwertes. Differenz = (40·4 — 53·8)% = = — 13·4%. (Diese Werte kommen in der Figur 2 durch den Kurvenzug *b* zum Ausdruck.)

Unter Berücksichtigung der Differenzen nimmt die $\frac{LF''}{E}$-Kurve der Propylierungsversuche einen ähnlichen Verlauf wie die der Äthylierung. Es existiert in der Propylierungsgeschwindigkeit gleichfalls ein deutlicher Wendepunkt.

Als Nebenreaktion, die mit einer Abnahme des titrierbaren Säuregehaltes verbunden ist, kann die Abspaltung von Zyanwasserstoff unter Bildung mehrkerniger Komplexe in Betracht gezogen werden. Die unveresterte Säure ist äußerst beständig und somit ist nicht anzunehmen, daß diese Abspaltung aus drei-

basischen Säuremolekülen vor sich geht. Erst wenn die Stabilität des Komplexes durch Einführung eines andersgearteten Liganden (Karbylamin an Stelle einer Zyanogruppe) erschüttert wurde, kommt es, wie angenommen werden darf, unter dem Einfluß des während der Reaktion frei gewordenen Wassers zur Abtrennung von Zyanwasserstoff und Bildung mehrkerniger Verbindungen. Diese erfolgt etwa nach dem Schema

$$2\left[\begin{matrix}&(CN)_5\\Co&\\&(CNC_3H_7)\end{matrix}\right]H_2 \xrightarrow{-HCN} \left[\begin{matrix}&(NC)_4&&&(CN)_4\\&&Co\,.\,CN\,.\,Co&&\\C_3H_7NC&&&&CNC_3H_7\end{matrix}\right]H_3 \xrightarrow{-HCN}$$

(VIII) (IX)

$$\rightarrow\left[\begin{matrix}&(NC)_3&.CN.&&(CN)_3\\.&&Co&Co&\\C_3H_7NC&&.CN.&&CNC_3H_7\end{matrix}\right]H_2 \xrightarrow{-HCN}$$

(X)

$$\rightarrow\left[\begin{matrix}&(NC)_2&.CN.&(CN_2)\\&&Co\,.\,CN\,.\,Co&\\C_3H_7NC&&.CN.&CNC_3H_7\end{matrix}\right]H,$$

(XI)

wie dies in anderen Fällen von Zyanometallsäuren mit der Koordinationszahl 6 beobachtet wurde [23].

Mit der durch den Austritt von Zyanwasserstoffsäure verursachten Verringerung der Azidität nimmt auch die Zahl der alkylierbaren Zyanogruppen ab, so daß — die Richtigkeit der in Rede stehenden Annahme über die Art der Nebenreaktion vorausgesetzt — der Isonitrilgehalt bei dauernder Einwirkung einer von dem theoretisch erreichbaren Endwert verschiedenen (niedrigeren) Grenze zustreben muß, während gleichzeitig der Säurewert schließlich auf Null absinkt.

Die Tragfähigkeit dieser Annahme soll gleichfalls noch weiter überprüft werden, denn bei ihrer Aufstellung sind noch andere Umstände, die den Reaktionsverlauf bedingen oder beeinflussen, zu berücksichtigen.

Der Vergleich der $\frac{LF}{E}$-Kurven.

Der Reaktionsablauf wird anschaulich durch die Änderung des Verhältnisses $\frac{LF}{E}$ mit der Zeit t zum Ausdruck gebracht. Die einander entsprechenden Wertepaare der beiden Größen sind in den Figuren 1 und 2 zu Kurvenzügen vereinigt.

[23] F. Hölzl und F. Viditz, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 250 ff, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 250 ff.

Die Betrachtung dieser Schaubilder zeigt, daß zwei grundsätzlich verschieden verlaufende Reaktionen vorliegen. Die Methylierungskurve fällt anfangs steil und hierauf allmählich weniger rasch ab.

Die Äthyl- und Propylierung hingegen beginnen mit der Geschwindigkeit Null. Sie steigt allmählich an und erreicht bei der Äthylierung etwa in der 9., bei der Propylierung in der 35.—40. Stunde ein Maximum. Die Kurven gehen in diesen Punkten durch einen Wendepunkt, denn in den beiden Fällen sinkt die Estrifizierungsgeschwindigkeit wieder ab. Der Wendepunkt ist in der Alkylierungskurve besonders gut zu beobachten.

Die unseres Erachtens wahrscheinlichen Ursachen der Änderung der $\frac{LF}{E}$ - Größe mit der Zeit seien zunächst für den Methylierungsverlauf besprochen.

Wie die Figuren zeigen, fällt die maximale Abnahme dieser Funktion der Zeit mit dem Anfangspunkte $t = 0$ zusammen. Folglich sind in dem System Methylalkohol — sekundäres (saures) Methoxoniumhexazyanokobaltiat alle zur Methylierung notwendigen Stoffe bereits vorgebildet oder können sich daraus unmeßbar rasch bilden.

Aus dem Abfall der Kurve, der etwa in der Art einer Exponentialfunktion vor sich geht, ist zunächst zu entnehmen, daß sich das System während der Veresterung sichtlich an reaktionsfähiger Substanz erschöpft, oder daß auch ein Stoff auftritt, der die Gegenreaktion fördert.

Da alle Versuche so eingeleitet wurden, daß stets Alkohol in großem Überschuß vorhanden war, muß angenommen werden, daß der verschwindende Stoff die Verbindung

$$[Co(CN)_6]H\ (CH_3OH\,.\,H)_2 \qquad \text{(XII)}$$

ist (vorausgesetzt, daß sie unter den obwaltenden Bedingungen noch beständig ist). Ihre Anwesenheit und Konzentration ist somit für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend.

Die nähere Betrachtung der zusammengehörigen $\frac{LF}{E}$ - und t-Wertepaare läßt auf das Vorliegen einer monomolekularen Reaktion schließen.

In den Versuchen ist die molare Alkoholkonzentration mehr als 50mal größer als die der komplexen Säure. Sie kann somit während des Reaktionsablaufes als konstant angenommen werden. Der tatsächlichen Säurekonzentration ist $\frac{LF}{E}$ proportional. Der Bruch gibt die Säureabnahme mit der Zeit wieder und kann folglich zur Ermittlung einer dem Estrifizierungskoeffizienten proportionalen konstanten Größe K verwendet werden. Die zusammengehörigen Werte bringt die

Tabelle 5.

t (in Stunden)	$\frac{LF}{E} = a-x$	$\frac{1}{t} \log \frac{a-x}{a} = K$
0	100·0	—
3	69·2	0·0533
6	46·6	0·0551
9	33·8	0·0523
		Im Mittel 0·0536

Diese Zahlen sprechen für das Vorliegen einer monomolekularen Reaktion [24].

Die oben angeschriebene Verbindung (XII) kann, wie ihre Formulierung erkennen läßt, nicht ohne Umlagerung in eine Estersäure bzw. in das zugeordnete Oxoniumsalz, d. h. in

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{CN})_5\\ \mathrm{CNCH_3}\end{matrix}\right]\mathrm{H_2} \quad \text{bzw.} \quad \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{CN})_5\\ \mathrm{CNCH_3}\end{matrix}\right](\mathrm{H.CH_3OH})_2$$

(XIII) (XIV)

übergehen. Es muß sich daher ein Zwischenkörper bilden oder bereits in Lösung mit (XII) im Gleichgewicht bestehen.

Als solcher kommt in erster Linie die Pseudoform (XVI) des sauren Oxoniumsalzes (XV) in Betracht.

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{CN}\\ (\mathrm{CN})_5\end{matrix}\right]\mathrm{H}\,(\mathrm{CH_3OH.H})_2 \rightleftharpoons \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C:N.H}\\ (\mathrm{CN})_5\end{matrix}\right](\mathrm{CH_3OH.H})_2$$

(XV) (XVI)

Dieses Gleichgewicht dürfte sich relativ rasch einstellen. Allein auch das pseudosaure Salz (XVI) kann noch nicht als das letzte Zwischenprodukt des Überganges der Hexazyanokobaltisäure in die Estersäure (XIII) oder (XIV) angesehen werden.

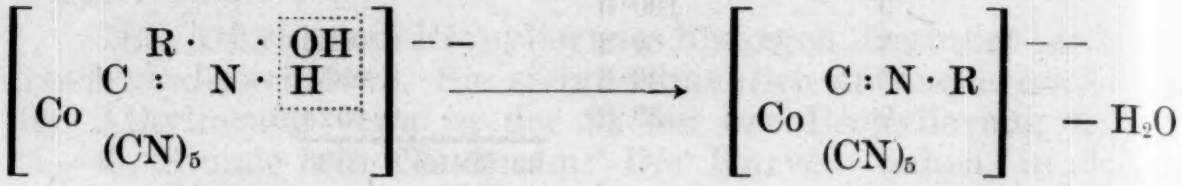
Jedoch das Ion (XVII), das sich vom pseudosaurem Salz (XVI) herleitet, enthält einen dreiwertigen Stickstoff, dessen maximale Zähligkeit 4 noch nicht erfüllt ist.

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C:N.H}\\ (\mathrm{CN})_5\end{matrix}\right]^{--} \qquad \text{(XVII)}$$

Daher ist er bestrebt, sich unter Bildung von ammoniumartigen Verbindungen durch Aufnahme von Wasser oder von Alkohol koordinativ zu sättigen. Die Addition von Alkohol, der

[24] Die genaue Untersuchung dieser Reaktion ist bereits eingeleitet. Die Verhältnisse liegen wohl so, daß die Konstante K nicht für das ganze Veresterungsgebiet der dreibasischen Säure (streng) gilt, sondern daß jeder Stufe eine eigene Konstante zukommt. Diese scheinen sich jedoch nicht allzusehr voneinander zu unterscheiden, so daß v o r l ä u f i g zum Zwecke der ersten Annäherung das Bruttoergebnis, das für die erste und zweite Veresterungsstufe die beiden Konstanten gleichzusetzen erlaubt, allein angeführt wurde.

den Versuchsbedingungen entsprechend in großem Überschuß vorhanden ist, kann so vor sich gehen, daß das Ion (XVIII) entsteht. In diesem kann der



(XVIII) (XIX)

eigentliche letzte Zwischenkörper gesehen werden, denn durch einfache Wasserabspaltung bildet sich hieraus das Estersäureion (XIX). Die Wasserabspaltung dürfte hiebei durch den Alkoholüberschuß derartig gefördert werden, daß sie an Stelle der ebensogut denkbaren Alkoholabgabe erfolgt.

Ob der Stoff (XVIII) als ein Arrheniusscher oder Van 't Hoffscher Zwischenkörper[25] anzusehen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Die Äthylierung hingegen setzt unter den gegebenen Bedingungen nicht sofort ein. Sie beginnt unmerkbar langsam. Die Geschwindigkeit nimmt allmählich zu und erreicht in dem durch den Wendepunkt der $\frac{LF}{E}$-Zeitkurve ausgezeichneten Ort ein Maximum. Hierauf sinkt sie wieder langsam ab.

Dieser Verlauf kann durch Vorlagerung einer Zeitreaktion erklärt werden, die eine autokatalytische Beschleunigung erfährt und so regelnd auf die Hauptreaktion einwirkt. Die Abnahme der Alkylierungsgeschwindigkeit nach dem Wendepunkt der Kurve findet in der Erschöpfung des Systems an reaktionsfähiger Substanz eine Ursache.

Die Berechtigung dieser Annahmen ergibt sich aus ihrer weiteren Detaillierung.

Die Äthylierung unterscheidet sich (von den homologen Verschiedenheiten abgesehen) von der Methylierung im Ausgangsmaterial bzw. in der Stabilität der hiezu verwendeten Alkohol-Hexazyanokobaltisäureverbindungen. In beiden Fällen wurde von den unter Normalbedingungen beständigsten Alkoxoniumverbindungen ausgegangen, die sich ohne weiteres beim Zusammenbringen von Alkohol mit der Säure herausbilden. Diese Verbindungen sind jedoch das sekundäre Methoxoniumund das tertiäre Äthoxoniumsalz.

Wie bereits ausgeführt wurde, scheint nur das saure (sekundäre) Salz zur Weiterreaktion in der beobachteten Weise befähigt zu sein, denn es steht allein mit der Pseudosäureform im Gleichgewicht. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung von sekundärem Salz aus der Tertiärverbindung als die vorgelagerte Reaktion anzusehen ist.

---

[25] A. Skrabal, Monatsh. Chem. *51*, 1928, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 1045.

$$[Co(CN)_6]\,(C_2H_5OH\,.\,H)_3 \rightarrow [Co(CN)_6]\,H(C_2H_5OH\,.\,H)_2$$
(XX) (XXI)

Die Verbindung (XXI) ist der bei der Methylierung verwendeten Methoxoniumverbindung vollkommen analog und es ist zu erwarten, daß sie hier wie dort den eigentlichen estrifizierbaren Stoff repräsentiert.

Die Autokatalyse, auf welche der Kurvenverlauf hinweist, kann durch die mit der Veresterung verknüpfte Wasserabspaltung verursacht werden. Denn in Gegenwart von Wasser zerfallen, wie aus den eigenen Beobachtungen[26] und dem Vergleiche mit den Arbeiten von Baeyer und Villiger[27] hervorgeht, zahlreiche Alkoxoniumverbindungen (vor allem die sich von primären Alkoholen ableitenden) in freie Säure und Alkohol. Wie mit Bestimmtheit gesagt werden kann, geht dieser Zerfall stufenweise vor sich, so daß die primären Alkoxoniumsalze noch in wasserreicherem Alkohol bestehen können als die sekundären oder gar die tertiären. In dieser Weise wird durch das aus der Veresterung stammende Wasser oder mittelbar durch diese selbst die Bildung von sekundärem Oxoniumsalz aus tertiärem begünstigt und somit die Alkylierung autokatalytisch beschleunigt.

Ein Wendepunkt in der Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch auftreten, wenn das System an saurem sekundärem Alkoxoniumsalz erschöpft ist. Sobald das letztere in seiner Gesamtheit zum Eindrittelester alkyliert ist, kann es unter Umständen zu einem Stillstand der Reaktion kommen, wie dies anscheinend bei der Äthylierung der Fall ist. Die Abspaltung eines zweiten Moleküls Alkohol, d. h. die Umwandlung des sekundären (XXI) in das primäre Oxoniumsalz geht offenbar schwieriger als die Bildung des sekundären aus dem tertiären Salz vor sich, da die Estersäure (XXII) in der zweiten Stufe eine stärkere Säure als die dreibasische Säure (XXIII) in der dritten Stufe repräsentiert. Aus diesem Grunde ist das sekundäre Äthoxoniumsalz der Estersäure (XXII) gegen Wasser beständiger.

$$[XR]\,H_2 \qquad [X]\,H_3$$
(XXII) (XXIII)

als das tertiäre Salz der Säure (XXIII).

Durch die schwierigere Abspaltbarkeit eines zweiten Alkoholmoleküls kann somit ein scheinbarer Reaktionsstillstand erklärt werden.

In der angeführten Autokatalyse und der verschiedenen Beständigkeit der primären bis tertiären Alkoxoniumhexazyanokobaltiate möchten wir die Ursache des eigenartigen Re-

[26] F. Hölzl, Th. Meier-Mohar und Viditz erscheinen derzeit in diesen Heften, Bd. *51*, 1929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien IIb) *137*, 1928.

[27] Baeyer und Villiger, Ber. D. ch. G. *35*, S. 1202.

aktionsverlaufes erblicken. Die Überprüfung dieser Hypothese ist durch neue Arbeiten in Angriff genommen.

Ganz ähnliches ist über die $\frac{LF''}{E}$-Zeitkurve der Propylierungen zu sagen.

Auch sie zeigt einen (weniger ausgeprägten) Wendepunkt, der durch eine vorgelagerte Reaktion, durch Autokatalyse und durch größere Beständigkeit des sekundären Propoxoniumsalzes im Vergleich mit dem tertiären bedungen wird.

In diesem Falle tritt die Bildung des sekundären aus dem tertiären Salz noch schwieriger ein als die des analogen Äthylderivates, was durch einen noch länger verzögerten Reaktionseintritt in der Veresterungskurve dokumentiert wird. Diese Verzögerung steht mit der zunehmenden Basenstärke der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht gut in Einklang und kann als Argument für unsere Hypothese betrachtet werden.

Wie oben ausgeführt wurde, scheint bei der Propylierung infolge der langen Versuchsdauer eine Nebenreaktion Platz zu greifen, die wahrscheinlich in einer Kondensation der Eindrittelestersäure zu mehrkernigen Verbindungen unter Blausäureaustritt vor sich geht und eine Verringerung des titrierbaren Säuregehaltes verursacht. Damit dürfte der etwas anders geartete Verlauf der Propylierungskurve zu erklären sein.

Die mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole stark zunehmende Reaktionsdauer ist in erster Linie auf die verschiedene Basenstärke der Alkohole zurückzuführen. Die Bildung von sekundärem Alkoxoniumsalz aus dem tertiären ist nach unserer Hypothese Vorbedingung für die Veresterung auf diesem Wege. Sie tritt um so schwieriger und langsamer ein, je stärker basisch der Alkohol ist.

Im gleichen Sinne wie die zunehmende Basenstärke wirkt die mit steigendem Molekulargewicht abnehmende Flüchtigkeit der Alkohole auf die besprochenen Verbindungen (Alkoxoniumsalze) gegen Wärme stabilisierend ein.

Da alle Versuche jedoch gleichmäßig bei etwa 100° C ausgeführt wurden, ergibt sich hieraus, daß ein strenger Vergleich der $\frac{LF}{E}$-Zeit-Kurven erst auf Grund neuer Versuche angestellt werden kann, die auch unter Berücksichtigung der übereinstimmenden Zustände der Stoffe (besonders der Alkohole) ausgeführt werden sollen.

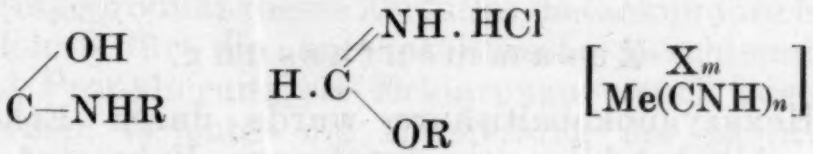
Resultate allgemeiner Natur.

Durch die neue Methode der zwanglosen Esterifizierung einer Zyanometallsäure mit Vermeidung des Umweges über eines ihrer (Metall-) Salze ist ein chemischer Beweis für die Existenz dieser Säure in der Pseudoform erbracht. Er kann von der Hexazyanokobaltisäure auf andere Zyanometallsäuren

ausgedehnt werden, denn diese verhalten sich — zumindest bei der zwangsweisen Veresterung, die mit ihnen bereits erprobt wurde — qualitativ wie die hier besprochene Säure.

Ebenso gewähren die Versuche einen Einblick in die Konstitution der koordinativ gebundenen Zyanogruppen, der mit großer Zuverlässigkeit die bisher aus den anderen Alkylierungsmethoden gezogenen Schlüsse bestätigt.

Es muß demnach angenommen werden, daß die CN-Gruppen durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom gebunden sind. Dafür spricht, wie bereits in früheren Arbeiten [28] betont wurde, die Möglichkeit der Bildung von Halbhydrolysenprodukten der Karbylamine (XXIV) und die hier besprochene direkte



(XXIV) (XXV) (XXVI)

Alkylierbarkeit der komplexen Zyanosäure.

Die Einwirkung von Alkohol auf freie Blausäure führt in Gegenwart von Salzsäure zu salzsauren Iminoäthern (XXV). Diese Reaktion ist der Nitrilform der Zyanwasserstoffsäure eigentümlich, in welcher sie nach K. H. Meyer [29] fast ausschließlich unter Normalbedingungen im Gleichgewicht vorliegt, oder in welche sie sich doch bei chemischen Eingriffen im freien Zustande quantitativ umzuwandeln vermag.

Ist dagegen die Zyanogruppe bzw. das Blausäuremolekül koordinativ an das Zentralatom Me gebunden und dadurch in Lage und Form festgehalten (XXVI), so ist eine tautomere Umwandlung ohne (vorübergehende) Abspaltung nicht möglich. Darum darf beim Ausbleiben der Iminoätherbildung aus Säure und Alkohol geschlossen werden, daß die Zyanwasserstoffsäure in jener Form im Koordinationsraum des Komplexes fixiert ist, die zur Bildung des Iminoäthers nicht geeignet ist. Das ist die Isoform.

Dieser Schluß erfährt noch durch die direkte Esterifizierung (Alkylierbarkeit) der komplexen Zyanometallsäuren eine Bestätigung. Da diese, wie die vorliegende Abhandlung beweist, möglich ist, kann das Ausbleiben der Iminoätherbildung aus Zyanometallsäuren nicht auf sterische, durch Komplexbildung hervorgerufene Verhinderung der Reaktionsfähigkeit der Zyanogruppen zurückgeführt werden. Die Fähigkeit der Weiterreaktion ohne intramolekulare Umlagerung haben die Liganden bewahrt; sie vermögen Alkylzyanide zu bilden und diese sich in noch voluminösere Atomkomplexe (XXIV) umzuwandeln. Allein für die Umwandlung in Iminoäther sind sie nicht mehr

[28] F. Hölzl, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 689; *51*, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 689; *137*, 1928, S. 953.

[29] K. H. Mayer, Ber. D. ch. G.

tauglich. Folglich muß geschlossen werden, daß die Zyanoliganden oder die freie Blausäure in der Pseudoform der Zyanometallsäure in einer für diese Reaktion nicht geeigneten Form vorliegen: sie sind als Isoderivate der Zyanwasserstoffsäure an das Zentralatom gebunden (schematisch XXVI).

Hierin liegt der theoretisch-praktische Wert dieser Untersuchungen. Die Komplexbildung schützt die leicht umwandelbare Blausäure durch Fixierung im Koordinationsraum vor einer unerwünschten Nebenreaktion (z. B. Iminoätherbildung, für die sich nur die Nitrilblausäure eignet) und bewahrt ihr die Eigenschaft der Esterifizierbarkeit, die prinzipiell beiden Formen dieser Säure zukommt.

Zusammenfassung.

Die Hexazyanokobaltisäure wurde durch Erhitzen mit trockenem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 100° alkyliert. In dieser Weise wurden esterartige kabylaminhaltige Methyl-, Äthyl- und Propylderivate gewonnen. Von den auf diesem Wege entstandenen Estersäuren wurden einige zyanokobaltiestersaure Pyridoniumverbindungen isoliert.

Diese neue an der Hexazyanokobaltisäure erprobte Esterifizierungsmethode, die direkt verläuft und Umwege über Metallsalze der Säure vermeidet, spricht nicht bloß für die Existenzmöglichkeit der komplexen Säure in der Pseudoform, sondern sie ist auch für die Konstitution der komplex gebundenen Zyanogruppen in höherem Maße beweisend als die bisher bekannten erzwungenen Alkylierungen der Zyanometallsäuren. Das bisher beobachtete Versagen der klassischen Esterifizierungsmethoden ist auf Grund des positiven Ausfalls der eigenen hier vorgelegten Versuche als eine Verzögerungserscheinung aufzufassen.

Die Methyl-, Äthyl- und Propylierungen unterscheiden sich voneinander nicht nur graduell durch die verschiedene Alkylierungsgeschwindigkeit, sondern auch qualitativ durch den Zeitpunkt des Reaktionsbeginnes. Die rasch verlaufende Methylierung setzt unmittelbar ein, während der Äthyl- und der langsameren Propylierung noch eine Reaktion vorgelagert ist. Diese Reaktion erleidet während der Veresterung der Säure eine autokatalytische Beschleunigung.

Auch das aus der methylalkoholischen Lösung der Hexazyanokobaltisäure isolierbare Methoxoniumhexazyanokobaltiat unterscheidet sich von den analog herstellbaren Äth- und Propoxoniumderivaten. Es enthält nur zwei Moleküle Alkohol und stellt daher ein saures sekundäres Methoxoniumsalz dar, während die beiden anderen unter den gleichen Bedingungen stabilen homologen Abkömmlinge drei Moleküle Äthyl- oder Propylalkohol enthalten und als tertiäre Neutralsalze der dreibasischen Hexazyanokobaltisäure aufzufassen sind.

Da der Methylierung, in deren Reaktionsphase sich saures Methoxoniumsalz befindet, keine Reaktion vorgelagert ist, kann geschlossen werden, daß diese wie auch die anderen Alkylierungen nur über die sauren Alkoxoniumsalze verlaufen, welche die unmittelbare Ausbildung der zum Eintritt der Veresterung erforderlichen Säure in der Pseudoform ermöglichen und gewährleisten. In der der Äthyl- und Propylierung vorgelagerten Reaktion ist daher die Bildung von sekundärem Alkoxoniumsalz aus der tertiären Verbindung zu sehen. Das bei der folgenden Veresterung frei werdende Wasser beschleunigt tatsächlich diese Umwandlung, da bei steigendem Wassergehalt ihrer Lösungen die tertiären Alkoxoniumverbindungen immer unstabiler werden und weiter zerfallen. Da das erste Folgeprodukt dieses Zerfalles das sekundäre Salz ist, erscheint hiemit für die autokatalytische Beschleunigung der Äthyl- und Propylierung ein Erklärungsversuch gegeben.

Außerdem bedeutet die Herstellung der isonitrilhaltigen Alkylierungsprodukte auf dem beschriebenen Wege eine prinzipiell neue Bildungsweise von Karbylamin, welche an die bisher bekannten Darstellungsmethoden anzureihen ist.

Diese Darstellung ist schließlich auch von einem theoretisch-praktischen Standpunkt aus beachtenswert: eine organische Gruppe bzw. ein ganzes Molekül wird durch Komplexbildung geschützt und erfährt eine Hemmung der möglichen und im freien Zustand rasch verlaufenden Umlagerung. Dadurch wird die betreffende Gruppe gezwungen, in einem ganz bestimmten Sinne zu reagieren. Die freie Blausäure kann nach den klassischen Methoden nicht verestert werden, da an Stelle dieser Reaktion die Bildung von Iminoäthern aus der Nitrilform der Säure eintritt. Diese Reaktion verläuft zu rasch, um die gleichfalls mögliche Alkylierung der Säure in einer der beiden Formen nicht zu unterdrücken.

Hingegen hat komplex gebundene Blausäure die Fähigkeit zur Iminoätherbildung verloren, denn sie wird nach den vorliegenden Ausführungen koordinativ in der Isoform gebunden, aus welcher ohne intramolekulare Umwandlung Iminoäther nicht hervorgehen können. Allein die für die beiden Formen mögliche Esterifizierbarkeit ist der Blausäure auch im Koordinationsraum erhalten geblieben.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Förderung dieser Arbeit durch Erteilung wertvoller Anregungen und nützlicher Ratschläge den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über Verbrennungswärmen des Perylens und einiger seiner Derivate

(XXVI. Mitteilung)

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

Von

Alfred Pongratz und Franz Griengl

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie und dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Durch die Untersuchungen von A. Zinke[1] und seinen Mitarbeitern sind das Perylen und eine Reihe seiner Derivate zugänglich geworden. Durch die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten wurde schon ein ziemlich weitgehender Einblick in die Chemie des Perylens vom Standpunkt des Organikers erreicht.

Des weiteren hat A. Dadieu[2] die sichtbaren Absorptionsspektren von Perylen und einer Reihe seiner Derivate gemessen und konnte auf Grund der Ergebnisse die bemerkenswerte Feststellung machen, daß bestimmte für die im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Absorptionsbanden maßgebende Elektronenbahnen (Bindungen) durch Einführung von Substituenten in ihrem Energiegehalt gesteigert werden.

Es schien uns vielversprechend, durch Ermittlung thermochemischer Größen (Verbrennungswärmen) einen weiteren Einblick in das Perylenproblem zu gewinnen und, soweit dies zulässig ist, die Ergebnisse mit dem in der Literatur bekannten thermochemischen Zahlenmaterial zu vergleichen.

Unter den zahlreichen wohldefinierten Abkömmlingen des Perylens trafen wir eine bestimmte Auswahl, u. zw. wurden zunächst 3, 9-Diazetylperylen, 3, 9-Dipropionylperylen, 3, 9-Dibutyrylperylen, die sich in ihrer Zusammensetzung um je 2 (CH_2)-Gruppen unterscheiden, sowie 3, 9-Dibenzoylperylen und 3, 9-Di-*o*-toluylperylen, die sich in ihrer Zusammensetzung ebenfalls um 2 (CH_2)-Gruppen unterscheiden, in das Bereich der Untersuchungen gezogen, um die Wirkung der CH_2-Gruppe auf die Verbrennungswärmen festzustellen.

Mit Hilfe dieser Reihen konnten wir aus der Differenz der molaren Verbrennungswärmen den Wert der homologen Differenz (CH_2) berechnen. Wie aus der Tabelle, Seite 261, ersichtlich, beträgt die Differenz der molaren Verbrennungswärmen

[1] I.—XXV. Mitteilung.

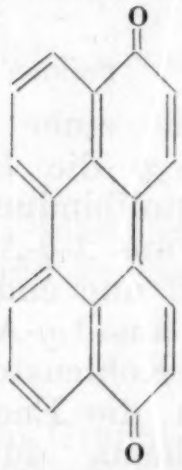
[2] A. Dadieu, Z. physikal. Chem., Abtlg. B, 2, 1929 S. 253, *135*, 1928, S. 347.

zwischen Diazetylperylen und Dipropionylperylen 2 × (149·5), zwischen Dipropionyl- und Dibutyrylperylen 2 × (157·9) und schließlich unterscheiden sich Dibenzoylperylen und Di-*o*-toluylperylen in den Verbrennungswärmen voneinander um 2 × (167·5) *K* cal.

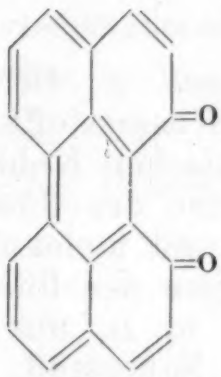
Wir sehen also, daß der Unterschied in den Verbrennungswerten in den homologen Reihen nicht konstant ist, sondern von der Zahl der Kohlenstoffatome bzw. ihrer Anordnung im Molekül beeinflußt wird, wie man das bei manchen sogenannten „additiven" Eigenschaften findet.

Ganz ähnlich erhält man beim Vergleich der Verbrennungswerte von 3, 10-Perylenchinon und 1, 12-Perylenchinon, also von 2 isomeren Verbindungen, eine Differenz von 54·5 *K*cal. der beiden Verbrennungswerte. Dieser ziemlich beträchtliche Unterschied der beiden Verbrennungswärmen kann durch die verschiedene Verteilung der Bindungen in beiden Systemen erklärt werden.

3, 10-Perylenchinon

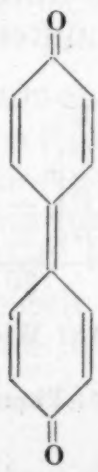


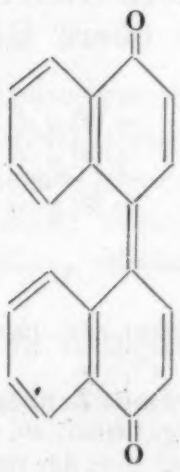
1, 12-Perylenchinon



In dieser Hinsicht ist der optische Befund A. Dadieus[3] von Interesse, der findet, daß die sichtbaren Absorptionsbanden des 3, 10-Perylenchinons bei größeren Wellenlängen liegen als die des 1, 12-Perylenchinons.

3, 10-Perylenchinon, also die energieärmere Verbindung, entsteht bei der Oxydation von Perylen; 1, 12-Perylenchinon erhält man durch Oxydation von 1, 12-Dioxyperylen.

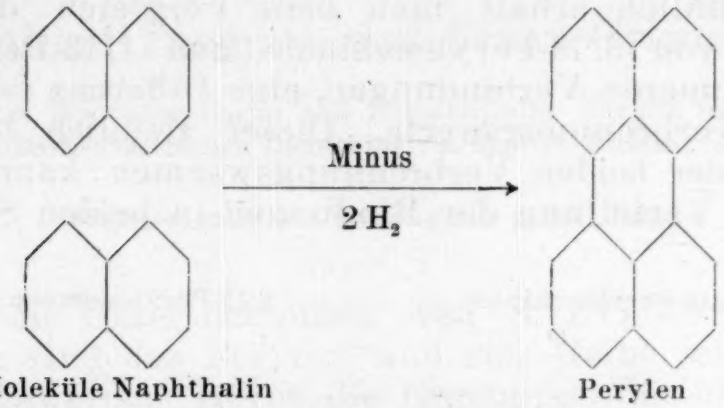




[3] A. Dadieu, siehe Note 2.

Das spätere Studium der Verbrennungswärmen von Diphenochinon bzw. 1,1′-Dinaphtho-4,4′-chinon wird es dann ermöglichen, eine quantitative Beziehung für den genetischen Zusammenhang des 3,10-Perylenchinons mit diesen beiden Chinonen auszudrücken. Auf diesen wahrscheinlichen Zusammenhang haben schon seinerzeit A. Zinke[4] und A. Pongratz hingewiesen.

Definiert man das Perylen als Naphthalinabkömmling, so kann die Bildung aus Naphthalin durch folgendes Schema veranschaulicht werden.



Bezeichnet x die Bildungswärme einer aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoffbindung (C-H), y die Bildungswärme einer aromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung (C-C), v die Bildungswärme des flüssigen Wassers aus 1-g-Atom atomaren Wasserstoff und molekularen Sauerstoff und endlich z die Bil-Bildungswärme des flüssigen Wassers aus 1-g-Atom atomaren Kohlenstoff (d. h. aus einatomigem Kohlenstoffdampf) und molekularen Sauerstoff, so kann man die Energiebilanz der durch das oben gezeigte Reaktionsschema durch zwei Verbrennungsgleichungen nach Thomsens[5] Vorbild wiedergeben. K. Fajans[6] und A. L. v. Steiger[7] bedienten sich ebenfalls solcher Verbrennungsgleichungen.

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ Moleküle Naphthalin} & \ldots -22\,y + 20\,z - 16\,x + 16\,v = (N)_2 \\ 1 \text{ Molekül Perylen} & \ldots\ldots -24\,y + 20\,z - 12\,x + 12\,v = (P) \end{array}$$

Eliminiert man aus den beiden Gleichungen x und v, indem man die obere Gleichung mit 3 und die untere mit 4 multipliziert und die obere Gleichung von der unteren subtrahiert, so erhält man:

$$\begin{array}{rl} -66\,y + 60\,z - 48\,x + 48\,v = (N)_6 & \\ -96\,y + 80\,z - 48\,x + 48\,v = (P)_4 & \\ \hline -30\,y + 20\,z = (P)_4 - (N)_6 & \\ \text{oder} \ldots\ldots z - {}^3/_2\,y = \dfrac{(P)_4 - (N)_6}{20} & \ldots\ldots \text{a)} \end{array}$$

[4] Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *132*, 1923, S. 365.

[5] Jul. Thomsen, Z. physikal. Chem. *1*, 1887, S. 369; Thermochemische Untersuch. *4*, 1886; Z. anorg. Chem. *40*, 1904, S. 185.

[6] K. Fajans, Ber. *53*, 1920, S. 643; *55*, 1922, S. 2826.

[7] A. L. v. Steiger, Ber. *53*, 1920, S. 666.

Wobei (N) die molare Verbrennungswärme von Naphthalin und (P) die molare Verbrennungswärme von Perylen bezeichnet. Setzt man in die Gleichung a) die Verbrennungswärmen für Naphthalin (W. Swietoslawski[8]) und den von uns ermittelten Wert für Perylen, wie er in der Tabelle auf Seite 261, Zeile 1, zu finden ist, ein, so erhält man:

$$z - {}^3/_2\, y = \frac{4.(2333) - 6.(1232{\cdot}3)}{20} = 96{\cdot}9 \ K_{\text{cal.}}$$

Der Wert von $z - {}^3/_2\, y = 96{\cdot}9$ *K*cal liegt also zwischen dem von K. Fajans[9] und A. L. v. Steiger[10] aus einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Diphenyl, Naphthalin, Phenanthren) ermittelten Durchschnittswerte von 100·4 *K*cal und dem für Graphit ermittelten Werte: $z - {}^3/_2\, y =$ 94·3 *K*cal.

Wir wollen auf Grund dieses Befundes die Vermutung aussprechen, daß mit zunehmender 6-Ringanzahl der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei gleichzeitiger dichterer Packung der Ausdruck: $z - {}^3/_2\, y$ sich dem für Graphit ermittelten Werte sich nähern dürfte, denn der Wert des Bruches:

$$\frac{\text{Anzahl der H-Atome}}{\text{Anzahl der C-Atome}}$$

verschiebt sich schon in der kurzen Reihe: Benzol, Naphthalin, Phenanthren und Perylen von

$$\frac{6}{6},\ \frac{8}{10},\ \frac{10}{14} \text{ bis } \frac{12}{20} \ldots\ldots$$

und erreicht im Graphit den Grenzwert Null.

Gegen diesen Schluß spricht allerdings die Tatsache, daß in der Reihe Benzol, Diphenyl, Naphthalin und Phenanthren ein entsprechender Abfall des Wertes ($z - {}^3/_2\, y$) nicht beobachtet wird, wobei allerdings die lineare Aneinanderreihung der 6-Ringe in dieser Reihe auch von Einfluß sein dürfte.

Es ist beabsichtigt, unsere Versuche in der oben angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Experimenteller Teil.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen erfolgte in der von Berthelot angegebenen Verbrennungsbombe, in welcher die Substanzen in einer Sauerstoffatmosphäre unter hohem Druck bei konstantem Volumen verbrannt wurden. Die Bombe selbst befand sich in einem Kalorimeter, dessen Temperaturerhöhung gemessen wurde.

Die von uns benützte Apparatur in neuester Ausführungs-

[8] W. Swietoslawski, Handbuch d. allg. Chemie 7, (Thermochemie) 1928, S. 89.

[9] Siehe Note 6.

[10] Siehe Note 7.

form wurde von W. A. Roth[11], H. Ginsberg und R. Lasse beschrieben. Sie besteht aus einem Mikrokalorimeter und der dazugehörigen Mikroverbrennungsbombe aus Kruppschem säurebeständigem V2A-Stahl. Diese Apparatur schien uns sehr geeignet, da uns zur Verbrennung nur geringe Mengen peinlichst gereinigter Substanzen zur Verfügung standen und die erreichbare Genauigkeit der Meßresultate doch an die mit den großen Kalorimetern erhaltenen heranreichen. Ein gleichmäßig umlaufender Elektromotor sorgte für die Rührung des Kalorimeterwassers.

Bezüglich der Reindarstellung der zur Verbrennung gelangenden Substanzen hielten wir uns an die von Zinke[12] und seinen Mitarbeitern angegebenen Darstellungsweisen und versuchten durch Vermehrung der Zahl der Umkristallisationen den bisherigen Reinheitsgrad noch zu steigern.

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß die ganze für eine Verbrennungsserie bestimmte Substanzmenge vor dem einstündigen Trocknen im Vakuum bei 120—130° feinst gepulvert wurde.

Die Eichung erfolgte durch Normalsubstanzen. Wir verwendeten hiezu „Benzoesäure (Kahlbaum) für kalorimetrische Messungen", welche von P. E. Verkade geprüft war. Ihre Verbrennungswärme betrug 6324 cal 15° pro g, in Luft gewogen. Außerdem bedienten wir uns Merckschen Naphthalins reinster Herkunft für „kalorimetrische Zwecke" mit einer Verbrennungswärme von 9634 cal pro g.

Für die Berechnung des Wärmewertes des kalorimetrischen Systems benützten wir die Formel: $Aa + Bb + Cc = K.(t_n - t_o + + \Sigma v)$, wobei a die verwendete Menge Standardsubstanz, A ihr Verbrennungswert, b das Gewicht des verbrannten Eisendrahtes, B die Verbrennungswärme des Eisens, c die entstandene Menge Salpetersäure in Millimol und C die Bildungswärme der Salpetersäure, K die gesuchte kalorimetrische Konstante des Systems, t_n und t_o die End- und Anfangstemperatur der Hauptperiode und schließlich v die Rechnungskorrektion bedeuten. Da wir die Bombe stets durch einen kräftigen Sauerstoffstrom ausspülten und ihr Inhalt nur 21·5 cm^3 betrug, vernachlässigten wir die Korrektion mit dem Wärmewert der gebildeten Salpetersäure bei sämtlichen Messungen. Ebenso vernachlässigten wir die Korrektion durch die elektrische Zündung, da das Durchschmelzen des hiezu verwendeten Eisendrahtes die Dauer einer Fünftelsekunde nicht überschritt und die dem System zugeführte Energie (Stromstärke 3 Ampere, 18 Volt) bei der

---

[11] W. A. Roth, H. Ginsberg u. R. Lasse, Z. Elektrochem. *30*, 1924, S. 417.

[12] In der Reihenfolge der Tabelle S. 261. Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 125, *48*, 1927, S. 589, *51*, 1929, S. 233, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *131*, 1922, S. 125, *136*, 1927, S. 589, *137*, 1928, S. 1185; Ber. *58*, 1925, S. 326; Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 589, *48*, 1927, S. 586, *40*, 1919, S. 407, *45*, 1924, S. 232, bzw. Sitzb. Ak. Wien (II b), *136*, 1927, S. 589, *136*, 1927, S. 586, *128*, 1919, S. 407, *133*, 1924, S. 232.

Eichung der Apparatur wie bei den nachfolgenden Messungen dieselbe war. Die zu verbrennende Substanz wurde zu Pillen geformt mit einem mittleren Gewicht von 0·14 *g*. Die Bombe wurde mit Sauerstoff von 30 Atmosphären gefüllt. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wurde stets so gehalten, daß es in der Mittelzeit der Hauptperiode eine durchschnittliche Temperatur von 16·5° hatte, wobei an der Einstellung des von uns benützten Beckmann-Thermometers stets die Möglichkeit gegeben war, sich bei Berechnung des Endwertes auf 15° cal zu beziehen.

Die Bestimmung des Wasserwertes bei der Bombe (I) ergab in einer Meßreihe von 8 Bestimmungen einen Mittelwert von 579·5 *g*, mit einer mittleren Abweichung vom Mittel um ± 1·27 *g*. Die Unsicherheit des Resultates beträgt demnach 0·15‰. Die zweite von uns verwendete Verbrennungsbombe (II) veränderte den Wasserwert zu 578·5 *g* mit einer mittleren Abweichung vom Mittel um ± 1·32 *g*, entsprechend einer Genauigkeit von 0·12‰.

Substanz	Verbrennungswärme 15° cal im Mittel pro *g*:	Anzahl der Messungen:	Mittlere Abweichung vom Mittel in cal:	Unsicherheit des Resultates $\sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$	Molekulare Verbrennungswärme in *Kcal*
Perylen	9254·29	10	17·5	0·7‰	2333·0
3, 9-Diazetylperylen . . .	8271·8	10	10·7	0·58‰	2780·5
3, 9-Dipropionylperylen .	8456·8	4	14·3	0·3‰	3079·6
3, 9-Dibutyrylperylen . . .	8657·5	5	14·3	0·5‰	3395·4
3, 9-Dibenzoylperylen . . .	8427·7	3	31·5	0·9‰	3878·0
3, 9-Di-*o*-toluylperylen . .	8629·6	4	17·0	0·3‰	4213·0
3, 9-Dizyanperylen . . .	8347·0	3	22·5	0·5‰	3156·0
Perylen-3, 10-chinon . . .	7653·1	4	13·0	0·3‰	2158·8
Perylen-1, 12-chinon . . .	7845·3	3	15·1	0·6‰	2213·3

Nach der früher angegebenen Formel ist die Verbrennungswärme durch den Ausdruck

$$A = \frac{K(t_n - t_o + \Sigma v) - Bb - Cc}{a}$$

gegeben. Die Menge des verbrannten Eisendrahtes wurde sorgfältig bestimmt und die durch seine Verbrennung dem System zugeführte Wärmemenge berechnet. Diese Korrektur schwankte

zwischen 7·6 und 9·7 cal. Die Strahlungskorrektion wurde nach der Formel

$$V = \frac{(v - v_0)\, n}{2}$$

berechnet, wobei v_0 und v den geradlinigen Gang der Anfangs- und Endperiode während der Messung vorstellen.

Zur Umrechnung der bei den Versuchen erhaltenen Verbrennungswärmen auf 15° cal. bedienten wir uns der Zahlen von Jaeger[13] und v. Steinwehr.

Dem Vorstand des Institutes für theoretische und physikalische Chemie Herrn Professor Dr. R. Kremann möchten wir für das rege Interesse, das er an unserer Arbeit durch freundlichste Überlassung der Apparaturen und Meßgeräte bewies, sowie für die tatkräftige Förderung an dieser Stelle herzlichst danken.

[13] Berl. Sitz. Ber. 1915, S. 424.

Untersuchungen über Tolyl-halogen-phosphine

Von

Josef Lindner mit Otto Brugger, Adolf Jenkner und Leopold Tschemernigg

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Der Anlaß zu den Untersuchungen, die sich auf einige Jahre zurückerstrecken, war durch eine Frage praktischer Art gegeben. Um den Nachteilen zu entgehen, die auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse in der Ermittlung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes von Substanzen insofern gelegen sind, als die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate nur einen geringen Bruchteil der Gesamtgewichte betragen und durch die Wägungsfehler daher stark beeinflußt werden, hatte der erstere[1] von uns den Plan aufgegriffen, sowohl die Kohlensäure wie auch das Wasser in der Elementaranalyse der maßanalytischen Bestimmung zuzuführen. Das Wasser sollte zu diesem Zweck durch Berührung mit einer leicht hydrolysierbaren Halogenverbindung zum titrierbaren Halogenwasserstoff umgesetzt werden.

Für den beabsichtigten Zweck mußten die Halogenverbindungen vor allem zwei Grundbedingungen erfüllen: sie durften im Luftstrom weder an sich noch durch Zersetzungsreaktionen eine Verflüchtigung erleiden und die hydrolytische Reaktion mußte einheitlich und quantitativ sein. Die zweite Bedingung wird von Halogen-Metall-Verbindungen, auch von solchen, die mit Wasser heftig reagieren, nicht erfüllt, während die einfachen Halogen-Phosphor-Verbindungen, die der zweiten Voraussetzung genügen würden, wegen ihrer Flüchtigkeit nicht verwendbar sind. Doppelverbindungen von Halogen-Phosphor und Halogen-Metallen entsprechen im allgemeinen weder der einen noch der anderen Anforderung[2]. Ein besserer Ausweg bot sich schließlich in der Möglichkeit, den quantitativ reagierenden Phosphorhalogeniden durch Einführung festsitzender organischer Radikale eine hinreichende Schwerflüchtigkeit zu verleihen. Die Aufmerksamkeit wurde solcherart auf die organischen Halogen-phosphine und, weil es sich um die Einführung schwerer Radikale handelte, in erster Linie auf die aromatischen Halogen-phosphine gelenkt.

[1] J. Lindner, Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse, Z. anal. Chem. *66*, 1925, S. 305; Ber. D. ch. G. *55*, 1922, S. 2025.

[2] Nähere Angaben siehe l. c. S. 309.

Die Kenntnis der aromatischen Phosphorverbindungen und besonders auch der aromatischen Halogen-phosphine verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von A. Michaelis[3] und seinen Schülern, deren Ergebnisse in zahlreichen Abhandlungen vom Jahre 1873 bis 1901 niedergelegt sind. Im Vergleich hiezu ist seither wenig zur weiteren Erforschung der mannigfaltigen, praktisch aber wenig belangvollen Verbindungen unternommen worden. Auch unsere Absichten liefen nicht auf eine planmäßige Weiterführung der Arbeiten Michaelis' sondern in erster Linie auf die Verfolgung des oben angeführten Zweckes hinaus und bei der Frage nach der Eignung verschiedener Halogenderivate mußte insbesondere auch der leichten Zugänglichkeit eine Bedeutung beigelegt werden. Erst in zweiter Hinsicht wurde auf eine teilweise Abrundung des rein chemischen Tatsachenmaterials ausgegangen, das an den gewonnenen Verbindungen gesammelt worden war. Da wegen dieser Eigenart des Arbeitsplanes die Darlegung der Versuche nicht nach der Beteiligung der Mitarbeiter geordnet werden kann, sind ihre Namen an den einschlägigen Stellen des experimentellen Teiles in Klammern angeführt. In Gesamtheit ist ferner noch auf die namhaften experimentellen Schwierigkeiten zu verweisen, die der notwendige Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei der Mehrzahl der präparativen Arbeiten und Versuche im Gefolge hatte. Auf die Wiedergabe der angewandten Behelfe muß im Interesse der Kürze verzichtet werden.

Für die Verwendung zur quantitativen Wasserbestimmung konnten die folgenden Chlor- oder die analogen Bromverbindungen in Betracht gezogen werden:

von primären Phosphinen $RPCl_2$, $RPCl_4$, $RPOCl_2$,
von sekundären Phosphinen R_2PCl, R_2PCl_3, R_2POCl,
von tertiären Phosphinen natürlich nur R_3PCl_2.

Sekundäre Phosphine, die im allgemeinen der Darstellung schwerer zugänglich sind und deren geringerem Halogengehalt kein augenscheinlicher Vorteil im Vergleich zu primären Verbindungen gegenüberstand, wurden vorläufig zu den Versuchen nicht herangezogen. Eine besondere Erwägung führte dagegen zur Herstellung und Erprobung des Triphenyl-phosphin-dichlorides und -dibromides, die indes den erhofften Erwartungen in keiner Weise entsprachen[4]. Die folgenden Untersuchungen wandten sich daher den leicht zugänglichen primären Halogenphosphinen zu, in erster Linie den Naphthalinderivaten wegen ihrer Schwerflüchtigkeit (siehe folgende Abhandlung), in zweiter Linie den Toluolderivaten, bei denen der tiefer liegende Schmelzpunkt gewisse Vorteile bieten konnte.

Von den primären Phosphinen scheiden die Dihalogenverbindungen $RPCl_2$ und $RPBr_2$ ebenfalls aus der praktischen

[3] Zusammenfassende Darstellung von Michaelis selbst, siehe Liebigs Ann. *293*, 1896, S. 193, 211; *294*, 1897, S. 1; *315*, 1901, S. 43, 54, 75.

[4] Z. anal. Chem. *66*, 1925, S. 315.

Verwendung aus, sie spielten aber als Ausgangskörper zur Herstellung der übrigen Verbindungen eine wichtige Rolle. Bei Einwirkung von Feuchtigkeit auf überschüssiges Dihalogenphosphin tritt zunächst wohl die berechnete Menge Halogenwasserstoff, u. zw. zwei Äquivalente auf ein Mol Wasser, auf, an diesen Vorgang schließt sich jedoch eine sekundäre langsame Reaktion an, die eine weitere, langsam verlaufende Halogenwasserstoffentwicklung im Gefolge hat[5]. Die Entwicklung der ersten Hälfte der berechneten Menge von Halogenwasserstoff ist auf die Reaktion

$$RPCl_2 + 2\,H_2O = RPO_2H_2 + 2\,HCl$$

zurückzuführen, die Entwicklung der zweiten Hälfte wahrscheinlich auf eine Reaktion

$$RPO_2H_2 + RPCl_2 = 2\,HCl + 2\,RPO \quad (?).$$

Über die weitere Reaktion des vermutlichen Suboxydes RPO werden von H. Götter und A. Michaelis[6] auf Grund einer Untersuchung bestimmte Annahmen aufgestellt, die aber für das Auftreten von Halogenwasserstoff keine Erklärung geben und daher die Annahme eines anderen Reaktionsverlaufes oder zum mindesten die Annahme einer Nebenreaktion notwendig machen.

Im Gegensatz hiezu läßt sich die Umsetzung von Feuchtigkeit mit überschüssigem Halogenphosphin der höheren Oxydationsstufe in klarer Weise in die vier Teilreaktionen zergliedern:

1. $RPCl_4 + H_2O = RPOCl_2 + 2\,HCl$,
2. $RPOCl_2 + 2\,H_2O = RPO(OH)_2 + 2\,HCl$,
3. $RPO(OH)_2 + 2\,RPCl_4 = 3\,RPOCl_2 + 2\,HCl$,
4. $RPO(OH)_2 + RPOCl_2 = 2\,RPO_2 + 2\,HCl$.

Die Umsetzung des Wassers geht mit überschüssigem Halogen-phosphin trotz der Gleichung 2 so vor sich, daß beide Wasserstoffatome als Halogenwasserstoff auftreten, doch mußte das Phosphin, um Reaktion 3 und 4 quantitativ zum Ablauf zu bringen, in flüssiger Form zur Verwendung kommen[7]. Von den halogenreicheren Tetrahalogen-phosphinen hätte das Tolyl-tetrachlor-phosphin einen hinreichend tief liegenden Schmelzpunkt aufgewiesen, die Verbindung weist jedoch auch eine merkliche selbsttätige Chlorwasserstoffentwicklung infolge eines inneren Chlorierungsprozesses auf (s. Experimenteller Teil). Als bestgeeignetes Umsetzungsmittel ist nach diesen und anderen Gesichtspunkten bisher hauptsächlich das Naphthyl-oxychlor-phosphin angewendet worden.

Für die Herstellung der Halogen-phosphine war von Anfang die Friedel-Craftssche Reaktion nach den Angaben

---

[5] Daselbst, S. 315, 316.
[6] Ber. D. ch. G. *11*, 1878, S. 885.
[7] l. c. S. 313.

von Michaelis[8] in Aussicht genommen, $CH_3C_6H_5 + PCl_3$ $(+ AlCl_3) = CH_3C_6H_4PCl_2 + HCl$ $(+ AlCl_3)$, die die Tolyl-phosphine wie auch, obzwar mit etwas geringerer Ausbeute, die Naphthyl-phosphine leicht zugänglich macht. Abweichend von Michaelis wurde zumeist zur besseren Ausnützung des Phosphortrichlorids der Kohlenwasserstoff (Toluol und Naphthalin) in Überschuß angewendet. Das Aluminiumchlorid wurde nach Angabe von Michaelis stets frisch bereitet, aber in mehreren Partien und insgesamt daher in größeren Mengen zugesetzt, weil der neuerliche Zusatz von neuem wieder Chlorwasserstoffentwicklung auslöste. Bei der Aufarbeitung des teerigen Reaktionsproduktes wurde, wie schon an früherer Stelle angegeben worden ist[9], das unerquickliche Ausschütteln mit Toluol umgangen und die Extraktion mit Toluol in einem Schacherl-Apparat, einem einfachen Extraktionsapparat, vorgenommen. Nach Abdestillieren des Toluols mit den Resten des Phosphortrichlorids wurde das Dihalogen-phosphin im Vakuum überdestilliert und so unmittelbar rein erhalten.

Die Chlor- und Bromanlagerung zum Tetrahalogen-Phosphin $RPCl_2 + Cl_2 = RPCl_4$ wurde abweichend vom Vorgang Michaelis' in Lösung, mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, und mit der berechneten Menge von Halogen unter Kühlung vorgenommen. Die Verbindungen werden auf diese Weise sofort rein erhalten und die Tetrachlor-phosphine im besonderen kristallisieren farblos aus der Lösung aus.

Die Oxyhalogen-phosphine wurden anfangs. nach Michaelis durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Tetrahalogen-phosphine gewonnen, später zogen wir die Einwirkung von Phosphinsäure auf Tetrahalogen-phosphin nach Reaktion 3 (s. oben) vor. Ein Drittel des aufzuarbeitenden Tetrahalogenphosphins wird mit überschüssigem Wasser zersetzt (Reaktion 1 und 2), sorgfältig getrocknet, mit dem Phosphin wieder vereinigt und das Reaktionsprodukt darauf der Vakuumdestillation unterworfen. Das Oxyhalogen-phosphin resultiert wieder sofort rein und leichter flüchtige saure Beimengungen sind dabei vollständig vermieden.

Experimenteller Teil.

Tolyl-dichlor-phosphin, $CH_3C_6H_4PCl_2$.

Zur Darstellung (Tschemernigg) verwandten wir auf 400 *g* Phosphortrichlorid eine gleiche Menge Toluol (berechnet 265 *g*) und 120 *g* Aluminiumchlorid, das in drei bis vier Teilen zugesetzt wurde. Das Erwärmen auf dem Sandbade währte im ganzen etwa drei Tage, das Extrahieren im Schacherl-Apparat 24—30 Stunden. Zur Entfernung von Toluol und restlichem

[8] Liebigs Ann. *212*, 1882, S. 203.
[9] l. c. S. 327.

Phosphortrichlorid wurde unter gewöhnlichem Druck bis auf 130° erhitzt, darauf im Vakuum unter Abtrennung eines Vorlaufes das Phosphin übergetrieben. Es destillierte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 115—116° als klares, farbloses Öl. Die beste Ausbeute war 125 *g* in naher Übereinstimmung mit Michaelis und Cl. Paneck[10], die 50—60 *g* auf 200 *g* Phosphortrichlorid (30 *g* Aluminiumchlorid) angeben. G. Grütter und W. Wiernik[11] geben an, bei unmittelbarer Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes nach Friedel-Crafts (ohne Extraktion) eine bessere Ausbeute erzielt zu haben. Das Vakuumdestillat, nach Michaelis und Paneck (l. c.) überwiegend *p*-Tolyl-dichlor-phosphin, erstarrte bei —14°. Auf die Isolierung des reinen Paraproduktes sind wir im Sinne unserer Untersuchung nicht ausgegangen.

Tolyl-tetrachlor-phosphin,
$CH_3C_6H_4PCl_4$,

dargestellt durch Chloranlagerung in Tetrachlorkohlenstofflösung (Tschemernigg).

96 *g* Tolyl-dichlor-phosphin wurden in 150 *g* Tetrachlorkohlenstoff[12] gelöst und unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung eine ebenfalls gekühlte Lösung von 36 *g* Chlor in 550 *g* Tetrachlorkohlenstoff allmählich beigemischt. Ein Teil des Tetrachlor-phosphins kristallisierte in der Kälte aus, ging aber bei geringerer Kühlung in der großen Menge des Tetrachlorkohlenstoffes in Lösung. Durch neuerliche Abkühlung auf —15° wurde wieder ein Teil zum Auskristallisieren gebracht und durch ein Glasfilter von der Lösung getrennt. Letztere wurde im Vakuum eingeengt und erstarrte darauf beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, der wieder auf einem Glasfilter abgesaugt wurde.

Da die Phosphingruppe nach Michaelis hauptsächlich in der *p*-Stelle eintritt, kann der aus der gekühlten Lösung zuerst auskristallisierte Körper als reines *p*-Tolyl-tetrachlorphosphin betrachtet werden. Die Verbindung kristallisiert aus dem Tetrachlorkohlenstoff in glänzenden, farblosen, kleinen Nadeln, teils zu Büscheln angeordnet. Der Schmelzpunkt liegt bei 69 bis 71°. Michaelis und Paneck (l. c.) haben bei Einwirkung von Chlorgas auf das kompakte Dichlor-phosphin einen hellgelben Körper vom Schmelzpunkt 42° erhalten.

Mit kleinen Mengen von Feuchtigkeit reagiert das Tetrachlorphosphin nach den oben angegebenen Reaktionen 1 bis 4, für die Verwertbarkeit zur Wasserbestimmung kam jedoch noch das Auftreten von Nebenreaktionen in Frage. Micha-

[10] Liebigs Ann. *212*, 1882, S. 203.

[11] Ber. D. ch. G. *48*, 1915, S. 1475.

[12] Die naheliegende Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wurde vorher auch schon von J. Meisenheimer gehandhabt; Liebigs Ann. *397*, 1913, S. 273, 299.

elis und Paneck[13] geben beim Erhitzen im offenen Rohr einen Zerfall in Chlor und Dichlor-phosphin an, beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 200° einen Zerfall unter Abspaltung der Phosphingruppe und unter weiterer Chlorierung des primär gebildeten *p*-Chlortoluols.

$$CH_3C_6H_4PCl_4 = CH_3C_6H_4PCl_2 + Cl_2$$
$$CH_3C_6H_4PCl_4 = CH_3C_6H_4Cl + PCl_3$$
$$CH_3C_6H_4Cl + Cl_2 = CH_2Cl \,.\, C_6H_4Cl + HCl.$$

Beobachtungen an der Verbindung ließen indes den Ablauf eines Chlorierungsprozesses schon bei tieferer Temperatur und unabhängig von der Abspaltung der Phosphingruppe vermuten, entweder

$$C_7H_7PCl_4 = C_7H_6Cl \,.\, PCl_2 + HCl \text{ oder}$$
$$2\,C_7H_7PCl_4 = C_7H_7PCl_2 + C_7H_6Cl \,.\, PCl_4 + HCl,$$

wobei die Chlorierung wieder entweder im Kern oder in der Methylgruppe erfolgen konnte. Der Vorgang der Kernsubstitution konnte durch die Gegenwart der Phosphingruppe an sich erleichtert sein (wie z. B. bei Gegenwart einer phenolischen Hydroxylgruppe) oder es war auch eine Halogen übertragende Wirkung des Phosphins selbst nach Art von Metallchloriden denkbar. Im Falle einer Chlorierung in der Methylgruppe war eine weitgehende Beschleunigung durch Licht zu erwarten.

Zunächst wurde bei einer Herstellung von Tetrachlor-phosphin nach der obigen Angabe eine geringere Ausbeute und Ausbleiben der Kristallisation in der Kälte festgestellt. Aus der Lösung ließ sich mit trockener Luft reichlich Chlorwasserstoff in Wasser überführen und das gelöste Halogen-phosphin gab beim Zersetzen mit Wasser, Eindampfen und Trocknen halogenhaltige Phosphinsäure. Es war also organisch gebundenes Halogen vorhanden.

Zur genaueren Prüfung der Vorgänge wurde eine Probe von 2·254 *g* Tolyl-tetrachlor-phosphin in einem U-Röhrchen im trockenen Luftstrom erwärmt (Tschemernigg). Nach früheren Erfahrungen[14] wurden Kork- und Kautschukverschlüsse vollständig vermieden. Die Schenkel des U-Röhrchens waren oben abgeschmolzen und das Trockenröhrchen mit Phosphorpentoxyd war an die Luftzuleitungsröhre des U-Röhrchens angeschmolzen. Nach Abtransport des Chlorwasserstoffes, der durch die Berührung mit Feuchtigkeit bei der Füllung des Apparates erzeugt worden war, gab das Phosphin an den langsamen, aber konstanten Luftstrom im Dunkeln und bei 98° gleichmäßig 0·17 *mg* Chlorwasserstoff in der Stunde ab, der in einer Vorlage mit Wasser aufgefangen und mit *n*/50-Lauge titriert wurde. Bei Annäherung einer starken (200kerzigen) Glühlampe stieg der Wert auf den vierfachen, bei Einwirkung von vollem Sonnenlicht auf den zwanzigfachen Betrag an, im Dunkeln stellte sich stets wieder die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ein. Der Lichteinfluß kam noch schärfer bei Erniedrigung der Temperatur auf 55° zur Geltung, bei der die Chlor-

[13] l. c., S. 216.

[14] Z. anal. Chem. *66*, 1925, S. 313, 323; Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 124.

wasserstoffbildung im Dunkeln auf 0·01 *mg* in der Stunde fiel, im Sonnenlicht aber einen Wert von gleicher Größenordnung wie oben erreichte. Die Chromumlagerung war damit als vorwiegend photochemische Reaktion gekennzeichnet und als Reaktionsprodukte waren hauptsächlich $CH_2Cl.C_6H_4.PCl_2$ oder $CH_2Cl.C_6H_4.PCl_4$ neben $CH_3.C_6H_4.PCl_2$ anzunehmen, wobei jedoch die Dichlor-phosphine durch Sauerstoffaufnahme sekundär wieder in Oxychlor-phosphine, $RPOCl_2$, übergeführt sein konnten.

Die Menge (halogenfreier) Tolylphosphinsäure auf 2·254 *g* Tolyl-tetrachlorphosphin berechnet sich zu 1·407 *g*.

Durch den trockenen Luftstrom waren infolge des Chlorierungsvorganges 0·113 *g* Chlor in Form von Chlorwasserstoff fortgeleitet worden, eine gleiche Menge mußte unter Voraussetzung des obigen Reaktionsverlaufes in den Tolylrest übergetreten sein und bei Einwirkung von Wasser chlorhaltige Phosphinsäure geben. Neben Phosphinsäure würde aus dem Dichlor-phosphin eine aus dem Chlorgehalt des Umsetzungsproduktes ebenfalls berechenbare Menge von phosphiniger Säure entstehen, während durch Sauerstoffaufnahme gebildetes Oxychlor-phosphin wieder in Phosphinsäure überginge. Die Berechnung liefert unter Zugrundelegung von 0·113 *g* umgelagertem Chlor an halogenhaltiger Phosphin- und phosphiniger Säure 1·526 *g*, an halogenhaltiger Phosphinsäure (vollständige Überführung des Dichlor-phosphins in Oxychlor-phosphin vorausgesetzt) 1·577 *g*. Erhalten wurden aus dem oben behandelten Phosphin bei vorsichtigem Umsetzen mit Wasser, Eindampfen und Trocknen im Vakuum 1·558 *g*.

Das letzte Umsetzungsprodukt wurde zwei Stunden mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt. In der wässerigen Lösung konnten nach Ansäuern mit Salpetersäure und Filtrieren durch Fällung mit Silbernitrat 0·075 *g* Chlor nachgewiesen werden. Auch dieser Erfolg deutet zweifellos an, daß die Chlorierung des Tolylrestes hauptsächlich in der Methylgruppe stattfand.

Tolyl-oxychlor-phosphin, $CH_3C_6H_4POCl_2$, wurde keiner neuerlichen Untersuchung unterzogen, weil das hinreichend leicht schmelzbare Naphthyl-oxychlor-phosphin wegen der geringeren Flüchtigkeit für die Wasserbestimmung an sich zu bevorzugen war.

Tolyl-dichlor-dibrom-phosphin, $CH_3C_6H_4PCl_2Br_2$,

wird von Michaelis und Paneck[15] nur flüchtig erwähnt, während das Phenylderivat von Michaelis[16] selbst sowie von Michaelis und F. Kammerer[17] eingehend auf seine Eigenschaften und Zersetzungsreaktionen untersucht wurde. Abweichend vom Tetrachlor-phosphin wird das Produkt der Bromanlagerung auch bei vorsichtiger Leitung der Reaktion nicht farblos erhalten (Brugger, Tschemernigg).

---

[15] Liebigs Ann. *212*, 1882, S. 216.
[16] Liebigs Ann. *181*, 1876, S. 298; Ber. D. ch. G. *6*, 1873, S. 816.
[17] Ber. D. ch. G. *8*, 1875, S. 1306.

12 *g* Tolyl-dichlor-phosphin wurden in 20 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zutropfen gelassen. Das Dichlordibromphosphin fiel zum größeren Teil als rötliche, bröcklige Masse zu Boden und wurde auf einem Glasfilter gesammelt. Ähnlich wie bei Tetrachlor-phosphin ist auch hier anzunehmen, daß der auskristallisierte Körper einheitliches oder fast einheitliches *p*-Tolyl-halogen-phosphin darstellt. Die Substanz schmilzt in der geschlossenen Kapillare bei 128—130° unter deutlicher Rotfärbung, also unter Bromabspaltung. Der Schmelzpunkt ist mithin nicht als streng charakteristisch für die einheitliche Substanz zu betrachten. Beim Abkühlen verblaßt die Rotfärbung wieder.

Tolyl-oxy-chlor-brom-phosphin,
$CH_3C_6H_4POCl\,Br$ (?)

bildet sich als nicht einheitliche Substanz bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Dichlor-dibrom-Verbindung. Michaelis[18] gibt die Reaktion von Phenyl-dichlor-dibromphosphin durch die Gleichung wieder

$$2\,C_6H_5PCl_2Br_2 + SO_2 = 2\,C_6H_5POCl_2 + SBr_4,$$

wonach einheitliches Oxychlor-phosphin entstehen müßte.

Wir erhielten bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tolylderivat (Brugger) ein flüssiges Produkt, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 160 bis 170° überdestillierte und ein farbloses Öl bildete. Bei starker Abkühlung mit Eis und Kalziumchlorid trat Kristallisation, bei rund 5 bis 8° wieder Verflüssigung ein.

Zur Halogenbestimmung wurde eine Probe von 0·3207 *g* mit Wasser zersetzt, unter Zusatz von überschüssiger Soda eingedampft und geglüht. Im Wege der üblichen indirekten Halogenbestimmung wurden im Glührückstand 0·0727 *g* Chlor und 0·0524$_7$ *g* Brom gefunden, das sind, auf das Oxyhalogen-phosphin bezogen, 22·7% bzw. 16·4%, oder nach Äquivalenten rund 3 Atome Chlor auf 1 Atom Brom.

Ein feuchter Luftstrom führte aus diesem Phosphin überwiegend Chlorwasserstoff fort. In der Vorlage mit Wasser konnten nach angemessener Zeit neben 0·2155 *g* Chlor 0·0496 *g* Brom nachgewiesen werden, was ungefähr 10 Atomen Chlor auf 1 Atom Brom entspricht. Die Erscheinung steht damit im Einklang, daß Michaelis und H. Köhler[19] das Phenyl-dichlor-phosphin durch Einwirkung von Bromwasserstoff in das Dibrom-phosphin überführen konnten.

Tolyl-dibrom-phospin,
$CH_3C_6H_4PBr_2$,

ließ sich unschwer im Wege der Friedel-Craftsschen Reaktion gewinnen (Jenkner).

[18] Liebigs Ann. *181*, 1876, S. 300.
[19] Ber. D. ch. G. *9*, 1876, S. 519; Liebigs Ann. *293*, 1896, S. 212.

Das Phenyl-dibrom-phosphin wurde, wie oben erwähnt, von Michaelis und Köhler (l. c.) durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Dichlorphosphin und außerdem durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Quecksilber-diphenyl gewonnen. Die Wirkung des Bromwasserstoffes auf Chlorphosphin und auch andere Gründe ließen voraussetzen, daß ein Halogenaustausch zwischen Aluminiumchlorid und Phosphortribromid bei der Reaktion nach Friedel-Crafts nicht eintreten würde.

Auf 400 *g* Phosphortribromid wurden 200 *g* Toluol und 70 *g* Aluminiumchlorid verwendet. Letzteres wurde wieder in mehreren Teilen zugesetzt. Das Erhitzen dauerte anderthalb Tage, das Aufarbeiten wurde wie beim Tolyl-dichlor-phosphin vorgenommen. Das Dibrom-phosphin destillierte bei einem Druck von 12 *mm* von 160 bis 162° als klares, aber schwach gelb gefärbtes Öl über. In einer Mischung von Eis und Kalziumchlorid bildete sich eine von Flüssigkeit durchtränkte Kristallmasse, die sich erst ober 0° wieder vollständig verflüssigte. Die Kristalle erschienen als sternförmig angeordnete Nadeln. Einheitlich haben wir diese Substanz nicht gewonnen; das Abpressen mit Ton scheiterte daran, daß der flüssige Anteil bei verhältnismäßig tiefer Temperatur schon überwog. Mit einiger Wahrscheinlichkeit dürfte das kristallisierte Produkt als *p*-Verbindung anzusprechen sein.

Tolyl-tetrabrom-phosphin,
$CH_3C_6H_4PBr_4$,

wurde wieder durch Bromanlagerung an das Dibrom-phosphin erhalten, indem beide Körper in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter sorgfältiger Kühlung langsam vereinigt wurden (Jenkner). Es schied sich aus dem Lösungsmittel in feiner Verteilung als rötlichgelbe Masse aus und wurde auf einem Glasfilter abgesaugt. Bestimmte Kristallformen ließen sich darin nicht erkennen, dagegen schied sich die Substanz aus einer Lösung in Chlornaphthalin beim Abkühlen in Form von rechtwinkeligen (?) Blättchen und Stäbchen ab.

Gegen Wasser und feuchte Luft verhält sich der Körper wie andere Tetrahalogen-phosphine, bei der Schmelzpunktbestimmung in einer geschlossenen Kapillare wie das Dichlordibrom-phosphin. Das Schmelzen tritt bei 160 bis 161° unter Bromabspaltung ein. Beim Abkühlen wird das Brom wieder angelagert, außerdem bildet sich aber in der Kapillare auch ein merklicher Überdruck durch Auftreten von Bromwasserstoff heraus, der auf eine Bromumlagerung in den Tolylrest hindeutet.

Der Ablauf der Reaktion bei der mäßigen Temperatur von 160° ließ auch hier einen Bromierungsprozeß ohne Abspaltung

von Phosphingruppen als wahrscheinlich erscheinen, gleichwie beim Tetrachlorphosphin:

$$C_7H_7PBr_4 = C_7H_6Br \cdot PBr_2 + HBr \text{ oder}$$
$$2\,C_7H_7PBr_4 = C_7H_7PBr_2 + C_7H_6Br \cdot PBr_4 + HBr.$$

Eine Probe von Tetrabrom-phosphin wandelte sich bei fünfstündigem Erwärmen auf 155° im geschlossenen Rohr in eine braune Flüssigkeit um, die beim Zersetzen mit Wasser eine harzige, nicht kristallisierende Masse ergab, die voraussetzungsgemäß als Mischung von halogenhaltiger Phosphin- und phosphiniger Säure aufzufassen war. 0·2873 *g* des getrockneten Produktes lieferten nach Carius 0·0904 *g* Silberbromid, gleich 13·4% Brom auf die Analysenprobe bezogen. Der Halogengehalt von brom-phosphiniger Säure beträgt 34·0%, von Brom-phosphinsäure 31·8%. Die Gegenwart bromierter Phosphin- oder phosphiniger Säure wurde qualitativ noch dadurch festgelegt, daß der Körper in Sodalösung gelöst, filtriert und mit Säure wieder gefällt wurde. Der Niederschlag erwies sich als bromhaltig.

In einem zweiten Fall wurde eine Probe von 1·0873 *g* des Tetrabrom-phosphins in einer geschlossenen Röhre 10 Stunden auf 165° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres nach dem Abkühlen konnte ein Gewichtsverlust von 0·1794 *g* durch Entweichen von Bromwasserstoff festgestellt werden, entsprechend einem Verlust von 16·5% Bromwasserstoff oder 16·3% Brom. Der quantitative Verlauf nach der ersten angeführten Gleichung unter vollständiger Erschöpfung des Tetrabrom-phosphins würde einer Bromabgabe von 18·1% entsprechen.

Michaelis und Kammerer[20] geben für den Zerfall des Phenyl-dichlor-dibrom-phosphins die Gleichung an:

$$2\,C_6H_5PCl_2Br_2 = C_6H_5PCl_2 + C_6H_4Br_2 + PBrCl_2 + HBr.$$

Die Bromabspaltung dürfte nach diesem Vorgang nur 9% betragen, doch erscheint ein teilweiser Zerfall in dieser Richtung mit dem obigen Befund vereinbar.

Über das Verhalten des Tetrabrom-phosphins im Luftstrom und die Verwendbarkeit für die Wasserbestimmung s. Z. anal. Ch. *66*, S. 314.

Tolyl-oxybrom-phosphin, $CH_3C_6H_4POBr_2$,

kann aus dem Tetrabromphosphin sowohl durch Einwirkung von Schwefeldioxyd als auch durch Reaktion mit der Phosphinsäure leicht erhalten werden (Jenkner). Für die erstere Darstellung wäre nach Michaelis anzunehmen:

$$2\,CH_3C_6H_4PBr_4 + SO_2 = 2\,CH_3C_6H_4POBr_2 + SBr_4,$$

für die letztere entsprechend der Bildung von Oxychlorphosphin:

$$2\,CH_3C_6H_4PBr_4 + CH_3C_6H_4PO(OH)_2 = 3\,CH_3C_6H_4POBr_2 + 2\,HBr.$$

Das Tetrabrom-phosphin verwandelt sich beim Zuleiten von Schwefeldioxyd und mäßigem Erwärmen in eine dicke Flüssigkeit, ebenso beim Erwärmen mit der berechneten Menge

[20] l. c.

Phosphinsäure, im zweiten Fall unter Entweichen von Bromwasserstoff. Bei den beiden Vakuumdestillationen wurde notiert: 190° unter 20 *mm* Druck, 177 bis 180° bei 12 *mm*. Das Destillat bildet ein klares Öl, das beim Abkühlen erstarrt und bei etwas über 30° sich unscharf wieder verflüssigt. Durch Abpressen mit porösen Tonzylindern, zuerst in der Kälte, dann unter Erwärmen bis auf 40°, konnte der Schmelzpunkt der Kristalle auf 48 bis 50° erhöht werden. Eine Probe dieses höchstschmelzenden Produktes wurde mit Wasser in die Phosphinsäure übergeführt, die einen Schmelzpunkt von 178° zeigte, während Michaelis und Paneck[21] für die *p*-Tolyl-phosphinsäure 189°, für die *o*-Säure 141° angeben. Es ist daher das bei 50° schmelzende Tolyl-oxybrom-phosphin die Verbindung mit Parastellung, vermutlich noch mit einem geringen Gehalt an Ortho-Verbindung.

Zur Brombestimmung wurde eine Probe des Oxybrom-phosphins mit Wasser zersetzt, mit überschüssigem Natriumkarbonat eingedampft und geglüht, darauf im gewöhnlichen Wege die Halogenbestimmung vorgenommen. 0·4165 *g* Oxybrom-phosphin gaben 0·5233 *g* Silberbromid, enterhielten demnach 53·4% Brom, während die Berechnung 53·6% erfordert.

Es geht daraus hervor, daß die Friedel-Craftssche Reaktion bei Verwendung von Phosphortribromid und Aluminiumchlorid tatsächlich zum Bromphosphin führt. Bei der Einwirkung auf Toluol wird, in Übereinstimmung mit der Synthese des Dichlor-phosphins, vorwiegend *p*-Tolyl-dibrom-phosphin gebildet, als Begleitkörper ist jedoch eine merkliche Menge eines Stellungs-Isomeren, wahrscheinlich wohl des *o*-Tolyl-dibrom-phosphins, vertreten.

[21] Liebigs Ann. *212*, 1882, S. 224, 232.

Untersuchungen über Naphthyl-halogen-phosphine und -phosphinsäuren

Von

Josef Lindner und Marcell Strecker

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Bei der Auswahl einer geeigneten Halogen-Phosphor-Verbindung für die Wasserbestimmung nach der in der vorangehenden Arbeit dargelegten Absicht wurde das erste Hauptgewicht auf die Schwerflüchtigkeit der Verbindung gelegt. Nach diesem Gesichtspunkt waren von leichter zugänglichen organischen Halogen-phosphinen vor allem die Naphthalinderivate in Betracht zu ziehen, mit denen tatsächlich auch die ersten einschlägigen Vorversuche durchgeführt worden sind[1]. Die Untersuchung der Toluolverbindungen hat im ganzen für die Beibehaltung der Naphthylderivate gesprochen. Die Verwendung der einfachen Phenyl-halogen-phosphine war wegen der leichteren Flüchtigkeit und wegen der umständlicheren Vorkehrungen für die Darstellung nicht in Aussicht genommen worden und für den Fall der höhermolekularen Benzolhomologen war, bei den halogenreicheren Tetrahalogen-phosphinen wenigstens, eine nachteilige Lichtempfindlichkeit vorauszusehen. Bei Bevorzugung der halogenärmeren Oxyhalogen-phosphine war jedoch ein Vorteil vor dem hinreichend tief schmelzenden Naphthyl-oxychlor-phosphin nicht zu erwarten.

Naphthalin-Phosphor-Verbindungen wurden von Michaelis nicht untersucht, einige primäre Derivate wurden aber nach dem Vorgang von A. Michaelis und Fr. Graeff[2] schon im Jahre 1876 und im Jahre 1878 von W. Kelbe[3] gewonnen, indem er Phosphortrichlorid mit Quecksilberdinaphthyl im geschlossenen Rohr zur Reaktion brachte. Reine Halogen-phosphine hat jedoch Kelbe bei seinem Verfahren nicht erhalten, nur für die Umsetzungsprodukte mit Wasser, für die Naphthyl-phosphinsäure und -phosphinige Säure konnte er die wichtigsten Eigenschaften ermitteln. Kelbe verwendet für die Synthese Quecksilber-dinaphthyl, zu dessen Darstellung durch direkte Bromierung gewonnenes Bromnaphthalin, also α-Bromnaphthalin diente; seine Verbindungen sind daher als α-Derivate zu betrachten.

Sekundäre und tertiäre Naphthyl-phosphine hat später

[1] Ber. D. ch. G. *55*, 1922, S. 2025.
[2] Ber. D. ch. G. *8*, 1875, S. 922.
[3] Ber. D. ch. G. *9*, 1876, S. 1051, *11*, 1878, S. 1499.

R. Sauvage[4] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Magnesium-α-naphthyl-bromid erhalten.

Die primären Naphthyl-chlor-phosphine sowie die zugehörige phosphinige Säure und Phosphinsäure sind leicht im Wege der Friedel-Craftsschen Reaktion nach Michaelis über das Naphthyl-dichlor-phosphin zugänglich, obzwar mit geringerer Ausbeute als die entsprechenden Toluolverbindungen. Der Vorgang, den wir einhielten, stimmt mit jenem bei den Toluolderivaten in der vorangehenden Arbeit überein und ist auch schon an einer früheren Stelle[5] angegeben worden. Die Ausbeute an reinem, im Vakuum destillierten Dichlor-phosphin kann mit 15% der Theorie, bezogen auf das verwendete Phosphortrichlorid, angenommen werden.

Naphthyl-dichlor-phosphin,
$C_{10}H_7 . PCl_2$,

destilliert unter einem Druck von 10 *mm* gegen 180° als farbloses Öl und erstarrt zu einer rein weißen Kristallmasse. Es löst sich reichlich in Tetrachlorkohlenstoff und konnte daraus körnig kristallisiert in warzenförmigen Gebilden erhalten werden. Der Schmelzpunkt[6] liegt bei 58 bis 59°. Chemisch zeigt es die von Michaelis für Dichlor-phosphine angegebenen Eigenschaften.

Naphthyl-tetrachlor-phosphin,
$C_{10}H_7 . PCl_4$,

stellten wir stets in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung her, indem einerseits das Dichlor-phosphin gelöst und anderseits eine kalt gesättigte Lösung von Chlor ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt und unter sorgfältiger Kühlung in der berechneten Menge zur ersten Lösung hinzugefügt wurde. Das Additionsprodukt ist schwer löslich und scheidet sich zum Teil sofort rein weiß und kristallisiert aus. Es bildet meist gleichmäßige, fadenförmige Kristalle und sieht sich dann im Glasfiltergefäß nach Entfernung des Lösungsmittels oft wie ein Wattebausch von struppiger Beschaffenheit an. Die Schmelzpunktbestimmung wird nicht nur durch Spuren von Feuchtigkeit, sondern auch durch festgehaltene Reste des Lösungsmittels leicht gestört. Bei sorgfältigem Ausschluß beider Fehlerquellen wurde ein höchster Wert von 143° erreicht. Beim Abkühlen setzt sich die Substanz zum Teil wieder in langen, dünnen Nadeln an der Wand der Kapillare an.

Das zähe Festhalten von Tetrachlorkohlenstoff durch das Phosphin ließ auf die Möglichkeit einer molekularen Verbindung $C_{10}H_7 . PCl_4 + x\,CCl_4$ schließen. Von einem gut kristallisierten Produkt, das durch Absaugen auf dem Glasfilter im trockenen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit war,

[4] Compt. rend. *139*, 1904, S. 674.
[5] Z. anal. Chem. *66*, 1925, S. 327.
[6] Die Angabe 159° auf S. 327 l. c. beruht auf einem Druckfehler.

wurden zwei Proben, 0·7654 und 0·7609 *g*, in die Phosphinsäure übergeführt, getrocknet und gewogen. Die Ausbeute war 0·3571 und 0·3499 *g* oder 46·66% und 45·99% des Ausgangskörpers, während die Berechnung für $C_{10}H_7 . PCl_4 + CCl_4$ 45·84% an $C_{10}H_7 . PO(OH)_2$ erwarten ließe. Eine weitere Probe, 2·1071 *g*, desselben Körpers gab indes bei lang anhaltendem Evakuieren des Behälters auf rund 10 *mm* schon bei Zimmertemperatur erst rascher, dann langsamer im ganzen 0·7789 *g* an Gewicht ab, um dann auch beim Evakuieren unter Erwärmen auf 50° konstant zu bleiben. Der Gewichtsverlust entspricht 36·94%, während die Formel $C_{10}H_7 . PCl_4 + CCl_4$ einen Gehalt von 33·89% Tetrachlorkohlenstoff anzeigen würde. Der gewichtskonstante Rückstand lieferte wieder 0·9243 *g* Phosphinsäure, d. i. 43·88% auf den ursprünglichen Körper bezogen.

Die Ergebnisse deuten mit Wahrscheinlichkeit auf den Bestand der molekularen Verbindung mit einem Molekül Kristalltetrachlorkohlenstoff hin, um so mehr, weil der Gehalt von 36 bis 37% an mechanisch festgehaltenem Lösungsmittel im einheitlich kristallisierten Präparat unwahrscheinlich war, dem Aussehen der Substanz nach vielmehr der geringe Überschuß von 3% gegenüber der Berechnung annehmbar erschien. Die Verbindung müßte immerhin als verhältnismäßig labil bezeichnet werden. Als auffällig wäre allerdings hervorzuheben, daß die vom Tetrachlorkohlenstoff freie Substanz nach der Schmelzpunktbestimmung wieder langgestreckte, dünne Nadeln, wenngleich von merklich verschiedener Beschaffenheit der Oberfläche, bildet.

Naphthyl-oxychlor-phosphin, $C_{10}H_7 . POCl_2$,

kann aus dem Tetrachlor-phosphin entweder durch Einwirkung von Schwefeldioxyd nach dem Vorgang von Michaelis oder, was wir bei den späteren Synthesen vorzogen, durch Zusammenmischen und Erwärmen von einem Mol Naphthyl-phosphinsäure mit zwei Molen Naphthyl-tetrachlor-phosphin dargestellt werden (s. vorangehende Arbeit und Z. anal. Ch. l. c.).

Durch Vakuumdestillation erhält man ein wasserhelles, öliges Destillat, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gegen 200° übergeht. Die Verbindung neigt zu dauernden Unterkühlungserscheinungen und ist, in kleineren Röhrchen eingeschlossen, an ein Jahr und darüber flüssig geblieben. In größeren Behältern läßt sich meist nach einiger Zeit an einem Punkt der Gefäßwand das Auftreten eines Kristallisationszentrums beobachten, von dem aus prächtige, spießförmige Kristalle radial in die Flüssigkeit hineinwachsen, die dann zu einer einheitlichen Kristallmasse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°, nahe übereinstimmend mit jenem des Dichlorphosphins.

Für die Auswahl des Naphthyl-oxychlor-phosphins zur praktischen Verwendung in der maßanalytischen Elementaranalyse war bestimmend, zunächst gegenüber den Tetrachlorphosphinen allgemein, die geringere Wahrscheinlichkeit der

Chlorübertragung in den organischen Rest des Phosphins, besonders aber auch die Möglichkeit, die zur Umsetzung des Wassers dienende Substanz durch Vakuumdestillation vollkommen von flüchtigen Beimengungen befreien zu können. Über die damit erzielten Vorteile und Erfolge ist a. a. O., S. 313 bis 327, berichtet worden. Unter besonderem Hinweis auf die Absicht, durch die Wahl des Naphthyl-oxychlor-phosphins auch Störungen durch Lichtwirkung zu vermeiden, die insbesondere bei Tetrahalogen-phosphinen mit aliphatischen Seitenketten im organischen Rest zu gewärtigen waren, ist hier eine spätere (mit Dr. Fr. Hernler gewonnene) Feststellung nachzutragen, wonach eine geringe photochemische Zersetzung auch bei dieser Verbindung bemerkbar ist.

Bei Versuchen mit dem a. a. O. beschriebenen Verbrennungsapparat hatte es den Anschein, als ob der trockene Luftstrom aus dem Phosphin nach jeder Unterbrechung an sich eine etwas vermehrte Chlorwasserstoffmenge fortführte. Die „freiwillige" Chlorwasserstoffbildung konnte bei einer Stromstärke von rund 175 cm^3 in der Stunde und bei einer Temperatur des Phosphinapparates von 123° im laufenden Versuch auf 0·015 *mg* (gleich 0·0004 *mg* Wasserstoff) in der Stunde gebracht werden. Bei starker Beleuchtung mit einer 300-Watt-Lampe stieg der Wert auf den fünffachen Betrag und es konnte darauf in mehrtägigen Versuchen ein regelmäßiger Zusammenhang zwischen den Beleuchtungsverhältnissen, selbst sonniger und trüber Witterung ohne unmittelbare Einwirkung des Sonnenlichtes, und der Bildung von Chlorwaserstoff im Phosphinapparat verfolgt werden. Es ist ersichtlich, daß die festgestellte, übrigens leicht vermeidliche Wirkung gegen andere Störungen in der Elementaranalyse vollständig in den Hintergrund tritt.

Naphthyl-dibrom-phosphin,
$C_{10}H_7 . PBr_2$,

hat sich nach dem Beispiel des Tolyl-dibrom-phosphins im Wege der Friedel-Craftsschen Reaktion nicht in befriedigender Weise darstellen lassen (Mitarbeiter A. Jenkner). Von 400 *g* Phosphortribromid ausgehend und unter Einhaltung der sonst angewendeten Versuchsbedingungen erhielten wir durch Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Toluol und Vakuumdestillation wohl einige Gramme Substanz, die im Bereich von 210 bis 240° übergingen und zu einer bei 65 bis 68° schmelzenden Kristallmasse erstarrten. Die Ausbeute erwies sich schon beim Extrahieren mit Toluol als unbefriedigend, eine Wiederholung der Darstellung wurde aber vermieden, weil der selbst im Vakuum hochliegende Siedepunkt für die Gewinnung von Reinprodukten keine günstige Aussicht bot.

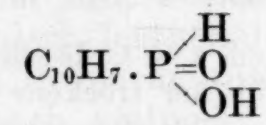
Naphthyl-dichlor-dibrom-phosphin,
$C_{10}H_7 . PCl_2Br_2$,

wurde durch Vereinigung der berechneten Mengen Dichlorphosphin und Brom, beide in Tetrachlorkohlenstofflösung, gleich

wie das Tetrachlor-phosphin erhalten (Mitarb. A. Jenkner). Es fällt aus der kalten Mischung in Form eines rötlichgelben Pulvers aus, dessen Schmelzpunkt mit 114 bis 116° (?) notiert wurde. Aus heißem Chlornaphthalin schied es sich in Form zerschlissener Nadeln und Blättchen ab.

Naphthyl-phosphinige Säure,
$C_{10}H_7 . PO_2H_2$,

fand auch schon an früherer Stelle[7] kurze Erwähnung und stellt das leicht zugängliche Einwirkungsprodukt von überschüssigem Wasser auf Dihalogen-phosphin dar. Die Konstitution ist nach Michaelis und J. Ananoff[8] gemäß der Formel



anzunehmen.

Die Verbindung hat die charakteristische Eigentümlichkeit, in äußerst feiner Verteilung aufzutreten, die unter Umständen ein Filtrieren ausschließt. Zur Reinigung kann sie aus heißem Wasser umkristallisiert oder aus einer Auflösung in Sodalösung mit Salzsäure wieder gefällt und auf diese Weise auch in filtrierbarer Form erhalten werden. Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht und natürlich auch in Laugen und Alkalikarbonatlösung. Die Fällungen sind von flockiger oder käsiger Beschaffenheit, rein weiß, und bei starker Vergrößerung werden darin kleine, kurze Nädelchen erkennbar. Der Schmelzpunkt ganz reiner Substanz liegt bei 137°, beträchtlich höher, als vormals (l. c.) angegeben wurde. Silberlösung wird durch die phosphinige Säure allmählich reduziert, wie auch Michaelis[9] für diese Körperklasse angibt.

Einige Versuche über das Verhalten der naphthyl-phosphinigen Säure gegenüber gebräuchlichen Titrierflüssigkeiten zum Zwecke der maßanalytischen Bestimmung hatten kein günstiges Ergebnis. Beim Titrieren mit Lauge und Phenolphthalein wurde von der Lauge merklich mehr benötigt, als die Berechnung für eine einwertige Säure ergibt. Auch die Erwartung, daß die leichte Oxydierbarkeit der phosphorhaltigen Gruppe und die beträchtliche Resistenz des Naphthylrestes vielleicht eine Bestimmung mit Permanganat oder mit Jodlösung ermöglichen würde, erfüllte sich nicht, weil die Reaktion doch zu rasch über die Phosphinsäure hinaus fortschritt.

Naphthyl-phosphinsäure,
$C_{10}H_7 . PO(OH)_2$,

das Einwirkungsprodukt von überschüssigem Wasser auf das Tetrahalogen-phosphin, stellten wir meist so her, daß wir das Tetrachlor-phosphin zugleich mit Wasser offen ein paar Tage unter eine Glocke stellten, um einer heftigen Reaktion vorzu-

[7] Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2027, s. auch Kelbe, l. c.
[8] Ber. D. ch. G. 7, 1874, S. 1688.
[9] Liebigs Ann. 293, 1896, S. 207.

beugen. Das in allmählicher Reaktion gebildete Umsetzungsprodukt wurde erst mit Wasser angerührt und zur Verflüchtigung des im Tetrachlor-phosphin stets vorhandenen Tetrachlorkohlenstoffs erwärmt. Durch Filtrieren und Absaugen wird die Hauptmenge der Phosphinsäure sofort in fester Form und weiß erhalten, während aus der Mutterlauge nur noch eine geringe Menge eines unreineren Produktes gewonnen werden kann. Das Umkristallisieren kann aus heißem Wasser vorgenommen werden.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser etwa zu 0·5% löslich. Aus heißer wässeriger Lösung scheidet sie sich in kleinen Kristallen aus, deren Grundform längliche Plättchen mit zweiseitig abgeschrägten Enden zu sein scheinen. Meist sind sie schlecht ausgebildet, fast wetzsteinförmig und zu zerschlissenen Bündeln zuammengelagert. Der Schmelzpunkt wurde zu 189° gefunden.

Ein Kristallwassergehalt nach richtigen molekularen Verhältnissen konnte weder hier noch bei der phosphinigen Säure festgestellt werden. Lufttrockene und gewichtskonstante Phosphinsäure verlor im Exsikkator noch 6·1% an Gewicht, während ein Molekül Wasser 8·65% ergäbe. Die so getrocknete Substanz zeigte aber keine merkliche Tendenz, an feuchter Luft Wasser aufzunehmen.

Die Phosphinsäure läßt sich, Verwendung einer hinreichenden Menge Wasser zur Lösung vorausgesetzt, mit Phenolphthalein als zweiwertige Säure titrieren, doch zeigt der Umschlag keine befriedigende Schärfe. Noch weniger befriedigend gestaltet sich die Titration mit Methylorange.

Naphthyl-phosphinsäure scheint ferner zur Bildung übersaurer Salze zu neigen, wie von Michaelis und Paneck[10] auch für den Fall der *p*-Tolyl-phosphinsäure festgestellt worden ist. Bei der Reinigung von Naphthyl-phosphinsäure durch Auflösen in Sodalösung und Fällen mit Salzsäure wurden Niederschläge erhalten, die sich in Alkohol zum Unterschied von freier Phosphinsäure sehr schwer lösten und beim Glühen einen Rückstand von Natronsalz hinterließen. Mit starker Salzsäure wurde aus diesem Körper wieder alkohollösliche Phosphinsäure erhalten. Die Löslichkeitsbestimmung zeigte, daß Wasser vom neutralen Natronsalz 2·92%, vom einfach sauren Salz

$$C_{10}H_7 . P\begin{matrix}\diagup ONa \\ =O \\ \diagdown OH\end{matrix} \quad 2{\cdot}24\ \%$$

aufnimmt. Die obige Beobachtung kann daher nur durch Annahme schwerer löslicher übersaurer Salze erklärt werden, auf deren Reindarstellung übrigens nicht ausgegangen wurde.

Von Fällungsreaktionen der Naphthyl-phosphinsäure seien noch angeführt:

Bariumchlorid gibt einen weißen, kristallinischen,
Bleiazetat einen weißen, flockigen,
Silbernitrat einen weißen und
Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

[10] Liebigs Ann. *212*, 1882, S. 224.

Verbrennungsanalyse der Phosphinsäure:

0·2007 *g* Substanz gaben 0·4271 *g* CO_2, 0·0800 *g* H_2O
0·2057 *g* „ „ 0·4340 *g* CO_2, 0·0788 *g* H_2O.

Gef.: C 58·05, 57·55; H 4·46, 4·29 %.
Ber. für $C_{10}H_9PO_3$: C 57·67, H 4·35 %.

Die Stellung der Phosphingruppe

in den nach Friedel-Crafts gewonnenen Naphthylderivaten war für die Beurteilung der Halogen-phosphine hinsichtlich ihrer praktischen Eignung von Anfang ohne Bedeutung. Zur endgültigen Aufklärung der Verbindungen wurde jedoch schließlich der Versuch unternommen, nach dem Beispiel Michaelis' über das Quecksilber-dinaphthyl zu Naphthyl-Phosphorverbindungen von bekannter Konstitution zu gelangen und die Stellung der Phosphingruppe in den Friedel-Craftsschen Produkten durch Vergleich zu ermitteln.

Durch Einwirkung von Phosphortribromid auf β-Naphthol nach Michaelis[11] wurde β-Bromnaphthalin gewonnen und nach Michaelis und M. Behrens[12] auf β-Quecksilber-dinaphthyl verarbeitet. 7·5 *g* dieser Verbindung wurden darauf mit 12 *g* Phosphortrichlorid 48 Stunden im Einschlußrohr auf 200° erwärmt, das Reaktionsprodukt mit Phosphortrichlorid gekocht und filtriert. Von der Lösung wurde das Phosphortrichlorid abdestilliert und der schwer flüchtige Rückstand im Vakuum übergetrieben. Das Destillat erstarrte in der Vorlage und schmolz bei einer Temperatur von 50—60°, erwies sich aber als nicht einheitlich. Ein Teil davon blieb bis über 100° fest. Die Siedetemperatur war für den Hauptanteil 180° bei 9—10 *mm* Druck.

Diese beiden Konstanten fallen sehr nahe mit den Werten für das Naphthyl-dichlor-phosphin nach Friedel-Crafts zusammen, 59° und 180°, doch ist die Schmelztemperatur von 50—60° in Anbetracht der nicht einheitlichen Substanz und der dadurch verursachten Unschärfe eher als zu hoch zu bezeichnen. Da die Menge für eine durchgreifende Reinigung des empfindlichen Halogen-phosphins nicht reichte, wurde der Vergleich der beiden Phosphinsäuren und phosphinigen Säuren vorgezogen.

Ein Teil des β-Naphthyl-dichlor-phosphins aus dem β-Quecksilber-dinaphthyl wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit Brom in das Tetrahalogen-phosphin übergeführt, mit Wasser zur Phosphinsäure umgesetzt und durch Umfällen aus Sodalösung und aus heißer Salzsäure (zur Zersetzung übersaurer Salze) gereinigt. Der Schmelzpunkt lag anfänglich bei 175—177°. Die Substanz wurde zur weiteren Reinigung auf porösen Ton aufgepreßt und gleichzeitig im Ölbad zuerst auf 170°, schließlich vorsichtig bis 185° erwärmt. Der Schmelzpunkt

[11] Liebigs Ann. *321*, 1902, S. 246.
[12] Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 251.

rückte damit auf 193—194° hinauf. Phosphinsäure der früheren Darstellung schmolz nach gleicher Vorbehandlung bei 188—189° und nahe gleich lag auch der Mischschmelzpunkt. Gleich hoch (190°) gibt aber Kelbe (l. c.) auch den Schmelzpunkt seiner α-Naphthyl-phosphinsäure an. Mit 189° wird ferner von Michaelis und Paneck (l. c.) der Schmelzpunkt von *p*-Tolyl-phosphinsäure und mit 184—185° von Michaelis[13] z. B. der Schmelzpunkt von *p*-Chlorphenyl-phosphinsäure usw. angegeben. Ein Schluß auf die Identität der beiden Naphthyl-phosphinsäuren kann unter diesen Umständen nicht gezogen werden, obgleich eine deutliche Schmelzpunktdepression bei der Mischung nicht zutage trat.

Ein zweiter Teil des β-Naphthyl-dichlor-phosphins wurde mit Wasser zu phosphiniger Säure umgesetzt und ebenfalls durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt. Die Substanz schmolz anfangs unscharf zwischen 96—101°. Nochmaliges Umfällen aus Sodalösung hatte wenig Erfolg, aber durch Aufpressen auf porösen Ton unter Erwärmen auf 100° wurde der Schmelzpunkt auf 106—108° erhöht. Die aus einem Friedel-Craftsschen Dichlor-phosphin bereitete phosphinige Säure schmolz ohne weitere Reinigung bei 135°. Eine deutliche Schmelzpunkterniedrigung der tiefer schmelzenden Säure konnte aber durch Zusatz der höher schmelzenden auch hier nicht erreicht werden. Kelbe gibt den Schmelzpunkt der α-naphthyl-phosphinigen Säure mit 125—126° an. Dieser liegt also dem Schmelzpunkt der Säure aus Friedel-Craftsschem Phosphin viel näher.

Bei der mikroskopischen Betrachtung der beiden phosphinigen Säuren zeigte sich in der Form und Anordnung der Kristalle eine weitgehende Übereinstimmung. Auf Grund der Schmelzpunktbestimmungen dürfte aber gleichwohl, wenn nicht abschließend so doch mit großer Wahrscheinlichkeit, die Annahme berechtigt sein, daß die verglichenen Phosphinsäuren und phosphinigen Säuren nicht identisch sind und daß die im Wege der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnenen Verbindungen somit als α-Naphthylderivate[14] zu betrachten sind.

---

[13] Liebigs Ann. *293*, 1896, S. 228.

[14] In der Abhandlung über die Analysenmethode l. c. wurde die β-Stellung der Phosphingruppe angenommen, wofür die damals vorliegenden, noch nicht abgeschlossenen Versuche zu sprechen schienen.

Studien zum Ramaneffekt

IV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate)

Von

A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, korr. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In Ergänzung unserer bisherigen Mitteilungen [1] über diesen Gegenstand berichten wir im folgenden über weitere Versuche betreffend das Ramanspektrum in organischen Substanzen, u. zw. wieder vorwiegend an Benzol und seinen Derivaten. An der verwendeten und in Mitteilung I und II beschriebenen Apparatur ist nur insofern eine Veränderung eingetreten, als an Stelle des improvisierten Spaltkopfes ein von Zeiß (in der gleichen Ausführung wie in dem bekannten „Spektrograph für Chemiker") gelieferter benützt wurde; die mit ihm gewonnenen Spektren sind selbst bei nur 0·005 *mm* Spaltbreite frei von den lästigen „Staubstreifen".

Wir haben an Benzol und Tetrachlorkohlenstoff Aufnahmen mit variierter Spaltbreite durchgeführt und folgende Erfahrung gemacht: geht man unter eine gewisse, wahrscheinlich von der Linienunschärfe und daher von der Substanz abhängige Spaltbreite herab, so geht der Gewinn an Linienschärfe anscheinend ganz auf Kosten der Intensität. Denn man kann mit breiterem Spalt und kurzer Exposition fast dieselbe Linienschärfe erhalten wie mit schmalem Spalt und langer Exposition. Exponiert man in beiden Fällen auf ungefähr gleiche Schwärzung, so erhält man auch ungefähr gleiche Linien-„Schärfe".

Man hat es eben [2] sowohl bei den „unverschoben" wie bei den „verschoben" gestreuten Primärlinien mit mehr oder weniger schmalen Banden infolge Überlagerung der „Rotationsverschiebung" zu tun. Daher gelang es uns, mit dem verwendeten Spektrographen relativ geringer Dispersion auch nicht, durch Herabgehen mit der Spaltbreite bis auf 0·005 *mm* den zu erwartenden Isotopeneffekt (Verdopplung der Linien, z. B. bei

[1] A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II a) *138*, 1929, S. 41, 335, 419. (Im weiteren zitiert als I, II, III.) Ferner Physikal. Ztschr. *30*, 1929, S. 384, und Naturwiss. *17*, 1929, S. 366.

[2] Vgl. W. Gerlach, Ann. Physik (5) *1*, 1929, S. 301.

Tetrachlorkohlenstoff), nach dem wir schon lange suchen und den auch A. Petrikaln[3] kürzlich erwähnte, zu finden.

Die meisten der weiteren Aufnahmen wurden mit 0·03 *mm* Spaltweite durchgeführt; dies ist merklich weniger, als wir uns mit dem improvisierten Spalt erlauben durften. Daher sind bei den neuen Aufnahmen, abgesehen vom Gewinn infolge Fortfallens der Staubstreifen, auch Einzelheiten erkennbar, die sich früher nicht bemerkbar machten; z. B. die Aufspaltung der Linie $\nu' = 1600$ in Benzol u. a. m.

Benzol.

Mehrfach haben wir bereits auf den auffallenden Umstand hingewiesen, daß die Ramanlinie mit der Frequenz $\nu' = 2945\,cm^{-1}$, die sich in allen Substanzen mit aliphatischer C-H-Bindung findet, auch bei Benzol auftritt. Da der Zuordnungsvorgang, d. i. die Ermittlung der charakteristischen Ramanfrequenzen aus den im Streuspektrum vorkommenden verschobenen Linien, nicht immer ganz eindeutig ist, haben wir a. a. O. das Verfahren eingehend diskutiert. Wir verwiesen darauf, daß die fragliche Frequenz sich in jeder Aufnahme mindestens dreimal (vgl. in Tabelle 3 a die Linien Nr. 1, 2, 23), unter günstigen Umständen (bei Überexposition oder Rot-Grün-Sensibilisierung) fünfmal als verschobene Linie einstellt. Wir verwiesen ferner darauf, daß auch in den Reproduktionen von Aufnahmen anderer Autoren (Wood[4], Petrikaln und Hochberg[5]), die unter anderen Versuchsbedingungen mit erleichterter Zuordnung arbeiteten, die um 2945 verschobene Frequenz bemerkbar ist.

Da das Auftreten dieser „aliphatischen" C-H-Frequenz in Benzol doch einigermaßen sonderbar ist, haben wir die Sache weiter verfolgt und geben in Tabelle 3 a die Messungsergebnisse an vier unter etwas verschiedenen Bedingungen gewonnenen Benzolaufnahmen. Platte 78 bezieht sich, zum Unterschied gegen die in unserer ersten Mitteilung ausgewertete Platte 26, auf zweimal über Na destilliertes Benzol, das im neuen Flüssigkeitsgefäß mit ebenen Stirnwänden (vgl. Mitteilung II) aufgenommen wurde. Bei Platte 94 wurde gleichartig behandeltes Benzol 4½ Stunden statt der üblichen Zeit von 2½ Stunden exponiert. Bei Platte 100 wurde der neue Spaltkopf (s. o.) mit 0·03 *mm* Spaltweite benützt und die Substanz in folgender Weise vorbehandelt: Das von Kahlbaum als „reinst" erhältliche Benzol mit der Bezeichnung: „für Analyse und Molekulargewichtsbestimmung" wurde zunächst einmal über Na destilliert unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufes; hierauf

[3] A. Petrikaln, Z. physikal. Chem. *3*, 1929, S. 360.

[4] R. W. Wood, Phil. Mag. *7*, 1929, S. 859

[5] A. Petrikaln, J. Hochberg, Z. physikal. Chemie *3*, 1929, S. 217. Dazu Berichtigung S. 405.

• Die Numerierung der Tabellen erfolgt zur Erleichterung einer allfälligen nachträglichen Diskussion fortlaufend. In Mitt. I hatte die Benzoltabelle die Nr 3.

wurde es siebenmal ausgefroren und neuerlich unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf über Na destilliert. Nach zweimaligem weiterem Ausfrieren wurde es mit der zuletzt abgegossenen Mutterlauge optisch verglichen; u. zw. erstens nach der Schlierenmethode[6], nach der sich kein deutlicher Unterschied mehr erkennen ließ, und zweitens im Interferometer, wobei sich ein geringer Unterschied entsprechend wenigen Einheiten der 5. Dezimale im Brechungsexponenten ergab. Daraufhin wurde ein zehntes Mal ausgefroren und das so gereinigte Benzol zur Aufnahme Nr. 100 mit 2½ Stunden Expositionszeit verwendet. Dasselbe Benzol wurde bei Platte 107 benützt, wobei die Spaltbreite auf 0·01 *mm* herabgesetzt, die Expositionszeit auf 9 Stunden erhöht wurde.

Bei den Aufnahmen mit dem feineren Spalt erweist sich die Linie bei $\nu' = 1590\ cm^{-1}$ (vgl. in Tabelle 3a die Linien Nr. 14 und 15, 28 und 29) als doppelt, ein Befund, der schon von Pringsheim-Rosen[7] und von Wood[8] mitgeteilt wurde. Ferner läßt sich an Linie Nr. 24 deutlich erkennen, daß sie, worauf ebenfalls bereits Wood hingewiesen und was Gerlach (l. c.) photometrisch nachgemessen hat, aus zwei überlagerten Linien besteht. Der Schwerpunkt der stärkeren und schmäleren ist gegen den der schwächeren und breiteren auf unseren Aufnahmen um etwa $6\ cm^{-1}$ nach Rot verschoben; das gleiche, nur weniger deutlich ausgeprägt, ist aus dem Aussehen der Linien Nr. 4 und 5 zu folgern.

Vier von den 30 Linien konnten nicht zugeordnet werden; jedoch sind zwei von ihnen (Nr. 7 und 9) an der Sichtbarkeitsgrenze und vielleicht nicht reell. In der Hauptsache, nämlich bezüglich der Existenz einer Frequenz $\nu' = 2945\ cm^{-1}$, ist keinerlei Unterschied zwischen gewöhnlichem und sorgfältigst gereinigtem Benzol vorhanden; die fraglichen Linien Nr. 1, 2 und 23 bleiben in der Intensität nahezu unverändert. — Die vier in Tabelle 3a vereinigten Einzelbeobachtungen (ν'_1) wurden gemittelt ($\bar{\nu}'_1$), mit der zu Platte 94 gehörigen Intensität (I) versehen und hierauf die Zuordnung in der üblichen Weise durchgeführt; die letzte Zeile enthält das Ergebnis bezüglich der Frequenz ν' der Ramanlinien.

Alle die bisher an Benzol gesammelten Erfahrungen bestärken uns in unserer Ansicht, daß die sonst nur bei aliphatischer C-H-Bindung vorkommende Frequenz 2945 auch in Benzol vorhanden ist. Wie wir in Mitteilung II feststellten, verschwindet diese Frequenz in monosubstituierten Benzolen, wenn der Substituent selbst keine aliphatische C-H-Bindung aufweist, also z. B. in C_6H_5Cl. Der nächstliegende Schluß wäre, daß eine unter den sechs C-H-Bindungen ausgezeichnet, u. zw. lockerer

Tabelle 3a.

[6] F. Emich, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 269, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 745. Herrn Hofrat Prof. Dr. F. Emich, in dessen Institut diese Vergleiche durchgeführt wurden, sind wir zu bestem Dank verpflichtet.

[7] P. Pringsheim, B. Rosen, Ztschr. Physik *50*, 1928, S. 741.

[8] R. W. Wood, Phil. Mag. *6*, 1928, S. 729.

Tabelle 3a.

Benzol, C_6H_6, Platte 78, 94, 100, 107.

Nr.	Platte 78	Platte 94	Platte 100	Platte 107	$\bar{\nu}'_1$	I	Zuordnung	Platte 78	Platte 94	Platte 100	Platte 107	$\bar{\nu}'_1$	I	Zuordnung	Nr.
1	24442	42	44	40	24442	1	q—2946	23534	37	40	42	23538	1 br.	m—3054	16
2	24407	07	05	—	24406	1/4	p—2957	22336	35	35	37	22336	3	e—602	17
3	24331	31	32	31	24331	7	Hg h [q—3057]	22155	53	59	—	22156	00	f—839	18
4	24293	92	95	92	24293	3 br.	p—3060	22091	91	93	93	22092	1	e—846	19
5	24231	31	31	29	24230	2 br.	o—3063	22050	50	53	52	22051	1/2	g—988	20
6	24206	04	05	—	24205	1/4	?	22007	05	07	07	22006	1	f—989	21
7	—	24167	73	—	24170	00	?	21948	49	48	49	21948	10	e—990	22
8	24102	02	02	00	24102	1	k—603	21768	63	63	64	21764	4 br.	k—2941, e—1174	23
9	—	23976	64	—	23970	00	?	21654	52	51	59	21654	8 br.	k—3051	24
10	23854	64	—	—	23859	1/4	k—846	—	21578	—	—	21578	0	e—1360	25
11	23707	07	08	09	23708	8	k—997	21533	32	28	22	21529	1/2	?	26
12	23523	24	25	24	23524	3	k—1181 [i]	21466	64	65	61	21464	3 br.	i—3052	27
13	23339	40	41	42	23340	1/2 br.	k—1365 [i]	21350	50	57	56	21353	3 br.	e—1587	28
14	23120	26	20	20	23121	2	k—1584	—	—	21338	38	21338	1	e—1600	29
15	—	—	23100	099	23100	1	k—1605	21885	84	81	82	21883	4 br.	e—3055	30

ν'	602 (3); 844 (1); 991 (10); 1178 (3); 1362 (1/2 br.); 1586 (3 br.); 1603 (1); 2945 (4 br.); 3056 (8 br.).

als die übrigen fünf, denen die aromatische C-H-Frequenz 3056 zukommt, sein müßte.

Diese offenbar einfachste Erklärung würde aber eine schon rein gefühlsmäßig sehr wenig sympathische Unsymmetrie des Benzols verlangen. Sie würde auch in Widerspruch stehen mit dem von Ladenburg und zum Teil auch von Hübner und Petermann auf rein chemischem Wege geführten Nachweis der völligen Gleichwertigkeit der Benzolwasserstoffatome, ein Nachweis, dessen Aussage allerdings vielleicht nicht ganz bindend ist. Denn bei allen Untersuchungen dieser Art muß die Voraussetzung gemacht werden, daß im Verlaufe des Konstitutionsbeweises keinerlei Platzwechsel der Substituenten stattfindet; und diese Voraussetzung erscheint uns dann, wenn etwa eine der H-Bindungen lockerer wäre, schon vom energetischen Standpunkte aus durchaus nicht als selbstverständlich.

Hält man aber an der Gleichwertigkeit der H-Atome fest, dann wäre, wie anläßlich einer Diskussion über diesen Gegenstand von befreundeter physikalischer (M. Radakovic) und chemischer Seite (A. Zinke) vorgeschlagen wurde, der Ramanbefund wohl nur so zu erklären, daß sowohl zur Schwingung mit der Frequenz 3056 als mit 2945 jedes der 6 H-Atome des Benzols befähigt ist, daß aber letztere Frequenz nur auftritt, wenn die völlige Symmetrie des Moleküls ungestört vorhanden ist. Daß diese „Symmetrieschwingung" gerade die Frequenz der aliphatischen C-H-Bindung aufweist, wäre dann ein allerdings merkwürdiger Zufall. Daß sich eine solche Auffassung auch gegenüber einer an Hand eines einfachen Modelles durchgeführten Überschlagsrechnung aufrechterhalten läßt, wird im letzten Abschnitt zu zeigen versucht werden.

Benzylalkohol (Tabelle 35) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst").

Die Substanz wurde zweimal unter vermindertem Druck destilliert, zeigte aber nach zweistündiger Exposition trotzdem

Tabelle 35.

Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$, Pl. 102.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24334	8	Hg h [q−3054]	23507	½ br.	k—1198 [i]	21744	1	e--1194
24291	00	p—3062	23114	00	k−1591	21658	1	k—3047
24237	0 br.	o—3056	22801	1	e−137	21573	00	e—1365
24092	00	k—613	22323	0	e—615	21342	2	e--1596
23912	00	k—793 [i]	22142	0	e−796	19892	3	e—3046
23699	3	k—1006	21943	3	e−995			
23675	½	k−1030	21845	1	e −1093			
ν'	(137) (1); 614 (0); 794 (0); 1000 (3); (1093) (1); 1196 (1); (1365) (00); 1594 (2); 3050 (3 br.).							

einen starken kontinuierlichen Untergrund. Abschwächen der entwickelten Platte bringt keine nennenswerten Vorteile; ausgemessen wurde sowohl vor als nach der Abschwächung.

Dimethylanilin.

(Tabelle 36) (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke").

Die Substanz verliert auch nach zweimaliger Destillation nicht die schwache Gelbfärbung, die sich bei der Exposition

Tabelle 36.

Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, Pl. 110.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24445	00	p—2908	22794	1/2	e—144 ?	21598	1/4	e—1340 [i]
24378	00	o—2915	22201	2	e—737	21493	1/4	e—1445
23968	1	k—737	22001	1/2	f—994	21342	3 br.	e—1596
23763	1/4	i—753	21953	3	e—985	19883	2 br.	e—3055
23711	2	k—994	21909	2	e—1029	17575	1	c—733
23673	1	k—1032	21789	1/4	k—2916			
23107	2	k—1598	21650	1/2 br.	k—3055			
ν'	(144 ?) (1/2); 740 (2); 991 (3); 1030 (2); 1344 (1/4); (1445) (1/4) - 1597 (3 br.); 2913 (1/2); 3055 (3 br.);							

Tabelle 37.

Äthylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, Pl. 99.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24456	3	q—2932	23100	5	k—1605	21743	4 br.	e—1195 [k]
24421	3	p—2932 [q]	22788	5 br.	e—150	21676	2 br.	?
24388	1/4	p—2965	22647	1/2 br.	m—2945	21655	6 br.	k—3050
24354	2 br.	o—2939	22545	1/2 br.	m—3047	21590	0	i—2926
24335	8 br.	Hg h [q, o]	22456	2	e—482	21549	1/2 br.	i—2967 [e,f]
24297	1 br.	p—3056	22387	1/2	e—551 [f]	21496	3 br.	e—1442
24238	2 br.	o—3055	22322	2	e—616	21468	2 br.	i—3048
24149	1/4	k—556	22230	0	f—765	21358	1	f—1637
24086	1/2	k—619	22187	1 br.	?	21338	4	e—1600
23940	2	k—765	22173	4	e—765	20004	1/2	e—2934
23744	1	k—961 [i]	22100	1/2 br.	g—939	19966	1/2 br.	e—2972
23701	4	k—1004	22039	1/2 br.	f—956	19885	2 br.	e—3053
23675	2	k—1030	21976	2	e—962 [f]	18151	3	c—157
23643	1/4	?	21939	10	e—999	17826	1	c—482
23550	1	k—1155 [i]	21911	3	e—1027	17749	0	c—559
23509	2 br.	k—1196 [i]	21844	2 br.	f—1151	17684	1	c—624
23322	0 br.	k—1383 [i]	21809	2 br.	f—1186	17539	1	c—769
23259	2 br.	k—1446	21777	4 br.	e—1161 [k]			
ν'	153 (4 br.); 482 (2); 555 (1/2); 620 (2); 766 (4); 960 (2); 1001 (8); 1028 (3); 1156 (3 br.); 1192 (2 br.); (1386) (0 br.); 1444 (3 br.); 1603 (5); 2934 (3 br.); 2962 (1/2 br.); 3051 (5 br.).							

noch etwas vertieft und hinreicht, um trotz $3^1/_4$stündiger Exposition zwar nicht den Untergrund, aber dafür das Linienspektrum sehr lichtschwach zu machen.

Äthylbenzol (Tabelle 37) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst").

Nach zweimaliger Destillation über Natrium wurde 2½ Stunden exponiert und das sehr linienreiche Streuspektrum der Tabelle 37 erhalten. Drei von den enthaltenen 53 Linien konnten nicht zugeordnet werden.

Benzonitril (Tabelle 38) (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke").

Die Vorbehandlung war einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Nach $2^1/_4$ Stunden ergab sich ein schönes Ramanspektrum, in dem aber sämtliche Linien doppelt waren, offenbar infolge einer Störung bei der Exposition. Da sich die „verwackelten" Linien ohne Schwierigkeit als solche erkennen ließen, wurde die Aufnahme nicht wiederholt. — Das dreifach an C gebundene Stickstoffatom liefert eine in die „spektrale Lücke" zwischen 1800 und 2800 cm^{-1} fallende Linie bei $\nu' = 2227\ cm^{-1}$. Petrikaln (l. c.) gibt für sie an: $\lambda = 4{\cdot}48\,\mu$, also $\nu' = \frac{1}{\lambda} = 2232\ cm^{-1}$; über die Lage der anderen Linien (abgesehen von $\lambda = 3{\cdot}25\ \mu$, also $\nu' = 3076$) sind bei Petrikaln keine Angaben gemacht. Ein solcher Vergleich wäre bezüglich der nicht zum Benzolkern gehörigen Linien (die „beständigen" Benzolfrequenzen liegen bei: 610, 1000, 1160, 1370, 1600, 3056), nämlich hier

Tabelle 38.

Benzonitril, C_6H_5CN, Pl. 104.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24336	4	Hg *h* [*q*—3052]	22564	0	*e*—374	21455	½	*i*—3061
24285	00	*p*—3068	22478	6	*k*—2227 [*e*]	21403	¼	*f*—1592
24231	00	*o*—3062 [*k*]	22392	1	*e*—546	21345	4	*e*—1593
24160	0	*k*—545	22318	1	*e*—620	20766	¼	*f*—2229
24088	0	*k*—617	22292	2	*i*—2224	20711	4	*e*—2227
23948	0	*k*—757	22189	2 br.	*e*—749	19877	½	*e*—3061
23703	3	*k*—1002	22001	½	*f*—994	18136	3	*c*—172
23526	1	*k*—1179	21941	6	*e*—997	17924	0	*c*—384
23512	2	*k*—1193 [*i*]	21767	2	*e*—1171	17849	1	*c*—459
23106	3	*k*—1599	21752	3	*e*—1186	17764	½	*e*—544
22771	4 br.	*e*—167	21642	4 br.	*k*—3063			

ν'	170 (4 br.); 379 (0); (460) (½); 545 (1); 619 (1); 754 (2 br.); 998 (5); 1175 (2); 1190 (3); 1595 (4); 2227 (5); 3063 (4 br.).

bezüglich $\nu' = 170, 379, 545, 754, 2227$, deshalb von Interesse, weil gegen die niederste dieser Frequenz ein gewisser Verdacht hinsichtlich ihrer Realität besteht.

Benzylchlorid (Tabelle 39) (Bezeichnung: Kahlbaum, reinst").

Die Substanz wurde einmal unter vermindertem Druck destilliert; nach einer Stunde Exposition trat Gelbfärbung und Trübung ein, so daß die Füllung erneuert werden mußte. Nach 2½ Stunden Gesamtzeit der Exposition ergab sich ein Spektrum mit starkem Untergrund im blaugrünen Teil; im violetten Teil waren die Linien wegen der Gelbfärbung nur recht schwach vertreten. Daher kommen mehrere Ramanlinien nur einmal als verschobene Linien vor; bezüglich der beständigen Benzolfrequenzen, deren Existenz und Lage gesichert ist aus anderen Erfahrungen, schadet dies nichts. Bezüglich der Sicherheit in der Existenz der niederen Frequenzen (143 bis 319) sind Gelbfärbung und Untergrund sehr störend. Eine der 36 Linien konnte nicht zugeordnet werden. Wie in allen Halogenderivaten treten auch hier blauverschobene, sogenannte antistokessche Linien auf.

Tabelle 39.

Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, Pl. 93.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24335	3	Hg h [q—3057]	23543	½	k—1162	22380	00	f—614
24296	0	p—3057	23495	2	k—1210	22324	0 br.	e—614
24237	½	o—3056 [k]	23442	2 br.	k—1263	22267	3 br.	e—671
24086	½	k—619	23411	00	e+473	22179	¼	e—759
24031	2 br.	k—674	23259	00	e+321	22137	¼	e—801
23960	1	k—745	23214	00	e+276	22017	0	?
23892	1	k—813	23105	2	k—1600	21946	3	e—992
23843	00	i—673	23077	1	e+139	21743	1 br.	e—1195=k—2962
23751	00	i—765	22790	2 br.	e—148	21665	1 br.	k—3040 [e]
23701	3	k—1004 [i]	22677	0	e—261	21346	1 br.	e—1592
23675	1	k—1030	22620	0	e—318	19977	0	e—2961
23617	0	k—1088	22473	1	e—465	19886	2 br.	e—3052

ν': 143 (2); 269 (0); 319 (0); 469 (1); 616 (½) 673 (3 br.) 756 (½); 807 (1); 998 (3); (1030) (1); (1088) (0); (1162) (½); (1210) (2); (1263) (2); 1596 (1 br.); 2962 (1 br.); 3046 (2 br.).

Benzoylchlorid (Tabelle 40) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst").

Vorbehandlung: Einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Auch hier entstand nach nur 2 Stunden Exposition ein starker Untergrund, der aber, da die verschobenen Linien sehr kräftig hervortreten, nicht weiter stört.

Tabelle 40.

Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, Pl. 98.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24391	1/2 br.	$k-314$	23250	2	$e+318$	21774	3 br.	$e-1164$
24319	1	$q-3069$	23106	10	$k-1599\,[e]$	21740	3 br.	$e-1198$
24283	1	$k-422\,[p]$	22780	4 br.	$e-158$	21640	4 br.	$k-3065$
24221	1	$o-3072$	22749	1	$i-1767$	21451	1/4	$i-3065$
24201	2	$k-504\,[i]$	22686	00	$f-309$	21408	0	$f-1587$
24092	2	$k-613$	22623	3	$e-315$	21348	5	$e-1590$
24037	2	$k-668$	22521	2 br.	$e-417$	21209	1	$f-1786$
23935	1/2	$k-770$	22433	3	$e-505$	21168	4	$e-1770$
23908	1/2	$i-608$	22323	3	$e-615$	19882	2 br.	$e-3056$
23695	8	$k-1010$	22271	3	$e-667$	18144	1/2	$c-164$
23671	2	$k-1034$	22165	0	$e-773$	17905	1/2	$c-403$
23526	4 br.	$k-1179$	21997	1/4	$f-998$	17802	1/2	$c-506$
23495	4 br.	$k-1210\,[i]$	21939	5	$e-999$	17690	1/2	$c-618$
23342	1/2	$i-1174$	21916	2	$e-1022$	17634	1/2	$c-674$
23307	1/2	$i-1209$	21832	00	$f-1163$			

ν'	161 (3 br.); 314 (3); 412 (1); 505 (3); 615 (3); 670 (3); 771 (1/2); 1003 (6); 1028 (2); 1168 (3 br.); 1206 (3 br.); 1592 (6); 1774 (4); 3067 (4 br.).

Benzophenon (Tabelle 41) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst").

Vorbehandlung: einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Die Substanz ist schwach gelblich gefärbt, so daß die violetten Linien gänzlich absorbiert werden und im Spektrum fehlen. Außerdem muß die Aufnahme wegen des hohen Schmelzpunktes bei 60° gemacht werden, was erfahrungsgemäß nicht günstig für die Intensität der rotverschobenen Linien ist.

Tabelle 41.

Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$, Pl. 105.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
22794	2	$e-144$	22181	1	$e-757$	21452	1/4	$i-3064$
22705	4 br.	$e-233$	22091	1/4	?	21405	1/4	$f-1590$
22657	1 br.	?	22002	1/2	$f-993$	21345	6	$e-1593\,[f]$
22538	1	$m-3054$	21941	6	$e-997$	21286	5	$e-1652$
22437	00	$g-602$	21916	2	$e-1022$	19882	3 br.	$e-3056$
22381	2	$f-614$	21833	00 br.	$f-1162$	18088	1	$c-220$
22328	3	$e-610$	21796	5 br.	$e-1142$	17688	1	$c-620$
22285	00	$f-710$	21670	2	$k-3035$	17536	1	$c-772$
22223	2	$e-715$	21586	00	$e-1352$	17145	0	$c-1163$

ν'	(144) (2); 227 (4 br.); 615 (3); 713 (2); 764 (1); 995 (6); (1022) (2); 1156 (5 br.); (1352) (00); 1592 (6); 1652 (5); 3052 (3 br.).

Trotzdem waren nach $3^1/_4$ Stunden Exposition die verschobenen Linien im blaugrünen Teil so kräftig vertreten, daß auch häufig die verschobenen Hg-*f*-Linien erkennbar waren und wesentliche Zuordnungsschwierigkeiten nicht entstanden.

Azetophenon (vgl. Mitt. II, Tabelle 23) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst").

Die Aufnahme für Azetophenon wurde mit längerer Exposition (3½ Stunden) wiederholt, die Substanz aber vorher vakuumdestilliert und während der Exposition einmal wegen schwacher Gelbfärbung erneuert. Die Messungsergebnisse der neuen Platte Nr. 92 wurden mit denen von Tabelle 23, Platte 76, kombiniert und führten zu folgenden Werten der Ramanfrequenzen:

neue Werte: 161 (4); 388 (1); 613 (3); 731 (3); 946 (1); 999 (5);
alte Werte: — ; — ; 614 (3); 727 (3); — ; 1000 (5);
neue Werte: 1025 (3); 1074 (4); 1155 (1); 1263 (3); 1483 ($^1/_2$);
alte Werte: 1026 (3); 1075 (4); (1160) (1); 1264 (3); 1483 ($^1/_2$);
neue Werte: 1597 (6); 1679 (5); 2923 (4 br.); 3063 (4 br.);
alte Werte: 1596 (6); 1678 (5); 2928 (3 br.); 3064 (4 br.).

Azetaldehyd (Tabelle 42) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst").

Obwohl nicht in die aromatische Reihe gehörig, seien die Ergebnisse an dieser Substanz wegen des Vergleiches, insbesondere mit Benzaldehyd, hier angeführt. Wegen des tiefen Siedepunktes mußte während der Aufnahme mit Eiswasser gekühlt werden. Es tritt schwache Gelbfärbung auf, und die Ramanlinien sind trotz 2½stündiger Aufnahme unterexponiert und auf dem ziemlich starken kontinuierlichen Untergrund schlecht zu erkennen. Unter ihnen sind zwei bandartige Gebilde, deren Ränder aber so unscharf sind, daß eine Breitebestimmung nicht durchzuführen war. Auf einer nur 45 Minuten exponierten Aufnahme war zwischen der *g*- und *f*-Linie

Tabelle 42.

Azetaldehyd, CH_3COH, Pl. 101, 106, 108.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24475	2 br.	*q*—2913	22795	1	?	21603	2 br.	*i*—2913
24440	1 br.	*p*—2913	22431	2	*e*—507	21513	2 br.	*e*—1425
24374	$^1/_2$ br.	*o*—2919	22055	$^1/_2$ s.br.	*f*—940	21222	2 br.	*e*—1716
23804	$^1/_2$ s.br.	*k*—901	21984	1 s.br.	*e*—954	20024	2 br.	*e*—2914
23569	$^1/_2$ s.br.	*k*—1136 [*i*]	21872	2 s.br.	*f*—1123	17806	1	*c*—502
23291	1 s.br.	*k*—1414	21792	8 br.	*e*—1146 [*k*]			
ν'	505 (2); 932 (1, s. br.); 1136 (2, s. br.); 1420 (2 br.); (1716) (2); 2914 (6 br.).							

des blauen Quecksilbertriplets die gegen k um 1700 verschobene Linie (C = O-Frequenz) deutlich zu erkennen und zu messen.

Diskussion.

In der dritten Mitteilung haben wir zum Schluß die Meinung ausgesprochen, daß zur Deutung der in den Ramanspektren mehratomiger Moleküle auftretenden Eigenfrequenzen die Theorie der Koppelschwingungen heranzuziehen sei; als erster Schritt in dieser Richtung möge die Behandlung des folgenden einfachen Falles angesehen werden: Gegeben seien drei in einer Geraden gelegene Massen m_1, m_2, m_3, die untereinander durch Federkräfte so verbunden seien, daß bei Veränderung der gegenseitigen Entfernung je zweier Massen die den Elongationen x und x' proportionalen rücktreibenden Kräfte $f.x$ und $f'.x'$ auftreten. (Fig. 1.) Dieses Modell würde etwa dem Wassermolekül H-O-H entsprechen, vorausgesetzt, daß alle 3 Atome in einer Geraden liegen. Es würde aber auch in erster Näherung komplizierter aufgebauten Molekülen entsprechen, wenn gewisse Gruppen in ihnen relativ so fest zusammengehalten werden, daß drei derartige Gruppen als kompakte Massen m_1, m_2, m_3 angesehen werden können. Man kann also z. B. das Benzolmolekül auf dieses Modell zurückführen, wenn es sich etwa um die Koppelungsschwingung zweier H-Atome in Parastellung handelt; dann würden m_1 und m_3 die Wasserstoffatome, m_2 den Molekülrest C_6H_4 bedeuten.

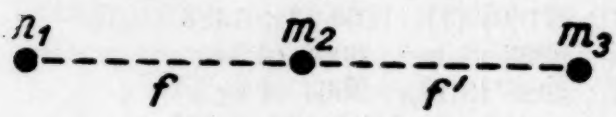


Fig. 1.

Ähnliche Schwingungsprobleme findet man in den meisten Lehrbüchern der Mechanik behandelt[9], auf welche bezüglich der Ableitung hingewiesen werden kann. Das Ergebnis läßt sich in folgender Form schreiben: Gerät ein System wie in Fig. 1 in longitudinale Schwingungen, so führt jede der Massen m_1 und m_3 eine Doppelschwingung aus, deren Frequenzen ω_1 und ω_2 gegeben sind aus:

$$\omega^2_{1,2} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2}\left[\left(\frac{f}{\mu}+\frac{f''}{\mu'}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{f}{\mu}+\frac{f''}{\mu'}\right) - 4\frac{f'}{\mu'}\cdot\frac{f}{\mu''}}\right], \qquad (1)$$

worin zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2} \qquad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_3}+\frac{1}{m_2} \qquad \frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2+m_3}.$$

Wir spezialisieren Formel 1 für folgende Grenzfälle:

a) Es sei $f = 0$, d. h. man hat es mit nur zwei gegeneinander schwingenden Massen m_2 und m_3, die durch die Feder f' an-

[9] Vgl. etwa Cl. Schaefer, Einführung in die theoret. Physik, Bd. I, oder A. Föppl, Vorlesungen über techn. Mechanik, Bd. IV.

einandergebunden sind (zweiatomiges Molekül), zu tun, dann wird:

$$\omega_1^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f''}{\mu'} \qquad \omega_2^2 = 0, \tag{2}$$

eine Formel, die schon in allen unseren Mitteilungen Verwendung gefunden hat.

b) Es sei $\frac{f}{\mu}$ so klein, daß sein Wert additiv neben $\frac{f'}{\mu'}$ vernachlässigt werden kann. Also $\frac{f}{\mu} \ll \frac{f'}{\mu'}$; dann wird nach Gl. 1

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{f''}{\mu'} \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{f}{\mu''} \Big/ \frac{f''}{\mu'}} \right].$$

Da $\frac{1}{\mu''}$ kleiner als $\frac{1}{\mu}$ ist, so ist auch $\frac{f}{\mu''} \ll \frac{f''}{\mu'}$; der vierfache Quotient beider Größen ist klein gegen 1 und die Wurzel kann entwickelt werden:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{f''}{\mu'} \left[1 \pm \left(1 - 2 \frac{f}{\mu''} \Big/ \frac{f''}{\mu'}\right) \right],$$

daraus folgt:

$$\omega_1^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f''}{\mu'} \qquad \omega_2^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f}{\mu''}. \tag{3}$$

Das System besitzt also zwei Frequenzen: ω_1 und ω_2; die erstere ist dieselbe wie im Falle a), wie wenn nur die beiden Massen m_2 und m_3 vorhanden wären. Wie demnach m_1 aufgebaut und wie f beschaffen, ist für ω_1 gleichgültig, wenn nur $\frac{f}{\mu}$ klein ist gegen $\frac{f''}{\mu'}$, sei es deshalb, weil f klein ist gegen f', oder weil μ groß ist gegen μ', beziehungsweise weil m_1 groß ist gegen m_3. (Man denke dabei etwa an Phenol und an seine schwingenden Gruppen (C_6H_5)-O-H, wo $m_1 = 77\, m_2$ und f, nach der Spaltungsarbeit beurteilt, ungefähr $^2/_3 f'$ ist.) Dies entspricht also dem Fall, den wir in Mitteilung III in Anlehnung an die Ausdrucksweise in der Ultrarotspektroskopie als „innere Schwingung" bezeichnet haben, bei der die für den Bau einer Gruppe (z. B. O—H, C—H, C = O, C ≡ N) charakteristische Frequenz nicht oder nur durch sekundäre (konstitutionelle) Einflüsse vom Aufbau des Molekülrestes, an den die Gruppe gebunden ist, abhängt. Solche Moleküle, in denen derartige innere oder Atomschwingungen nachweisbar sind, müssen aber nach Gl. 3 auch einer Schwingung mit der Frequenz ω_2 fähig sein. Da $\frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2 + m_3}$ ist, so bedeutet dies eine Bewegung, bei der die ganze Masse der aus $m_2 + m_3$ bestehenden Gruppe gegen den Molekülrest m_1 schwingt; das ist also das, was wir „äußere" oder Gruppenschwingung nannten und wofür wir Beispiele in den schwingenden Komplexen CH_3, OH, NH_2 angeben konnten.

In einem mechanischen System würde es kaum gelingen, die schnelle Schwingung ω_1 anzuregen, ohne daß sich in sehr kurzer Zeit auch die zweite Frequenz ω_2 einstellt. Wie die Verhältnisse bei der optischen Anregung liegen, ist unbekannt. Im Sinne der Quantenauffassung dürfte es gestattet sein, jeder der Frequenzen eine eigene Energiestufe $h\omega_1$ und $h\omega_2$ zuzuschreiben, so daß Anregungen (Ramanlinien) mit $h\omega_1$, $h\omega_2$ und $h\omega_1 \pm h\omega_2$ erwartet werden könnten.

c) Es sei $m_1 = m_3 = m$; $m_2 = M$; $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$; $f = f'$; ein durch völlige Symmetrie ausgezeichneter Fall. Dann wird nach Gl. 1

$$\omega^2_{1,2} = \frac{1}{4\pi^2}\left[\frac{f}{\mu} \pm \sqrt{\frac{f^2}{\mu^2} - \frac{f}{\mu}\cdot\frac{f}{\mu''}}\right] = \frac{1}{4\pi^2}\cdot\frac{f}{\mu}\left(1 \pm \frac{m}{m+M}\right). \quad (4)$$

Diese Symmetrieschwingung äußert sich also folgendermaßen: Wäre nur M und ein einziges m vorhanden, so entstünden nach Gl. 2 die „mittleren" Frequenzen

$$\omega^2 = \frac{1}{4\pi^2}\cdot\frac{f}{\mu}.$$

Sind aber zwei Massen m symmetrisch an M gebunden, dann spaltet sich ω in zwei Frequenzen ω_1 und ω_2, die nach Gl. 4 um gleich viel nach höheren und tieferen Werten verschoben sind; um wieviel, hängt von der Größe der zentralen Masse ab. Ist M neben m vernachlässigbar, dann ist $\omega_1 = \omega\sqrt{2}$, $\omega_2 = 0$; ist umgekehrt m sehr klein gegen M, dann liegen ω_1 und ω_2 links und rechts dicht neben ω.

Diese Symmetrieschwingung kann offenbar nur auftreten, wenn wirklich beide Massen m in Schwingung versetzt werden, wozu die Anregungsenergie $h(\omega_1 + \omega_2) = 2h\omega$ nötig ist. Wird nur $h\omega$ zugeführt, dann entsteht die Frequenz ω, und erst wenn noch ein zweites Quantum $h\omega$ eingestrahlt wird, tritt die Spaltung in ω_1 und ω_2 ein.

Von den in b) und c) besprochenen Spezialfällen kann man bei der Diskussion auch des in der vorliegenden Arbeit gebrachten Tatsachenmaterials an herausgegriffenen Linien Gebrauch machen. Zur Übersicht sind zunächst analog wie in den beiden ersten Mitteilungen die Ergebnisse der Tabellen 3a sowie 25 bis 42 in Figur 2 graphisch zusammengestellt[10]. Zu Vergleichszwecken wurden überdies die Substanzen Azeton Tab. 5, Mitteilung I) sowie Azetophenon und Benzaldehyd (Tabelle 22 und 23, Mitteilung II) neuerlich eingezeichnet.

Die aromatische C-H-Frequenz mit dem mittleren Wert $\nu'_0 = 3050\,cm$ soll im folgenden wieder als Bezugsfrequenz

[10] Entlang der Skala der Wellenzahlen sind zu jeder Substanz die Frequenzen ν' aufgetragen. Die Linienhöhe ist ein ungefähres Maß der geschätzten Schwärzung, wobei Intensitäten unter 1 oder ober 5 nicht mehr unterschieden sind. Besondere Breite der Linien ist durch Strichlierung angedeutet.

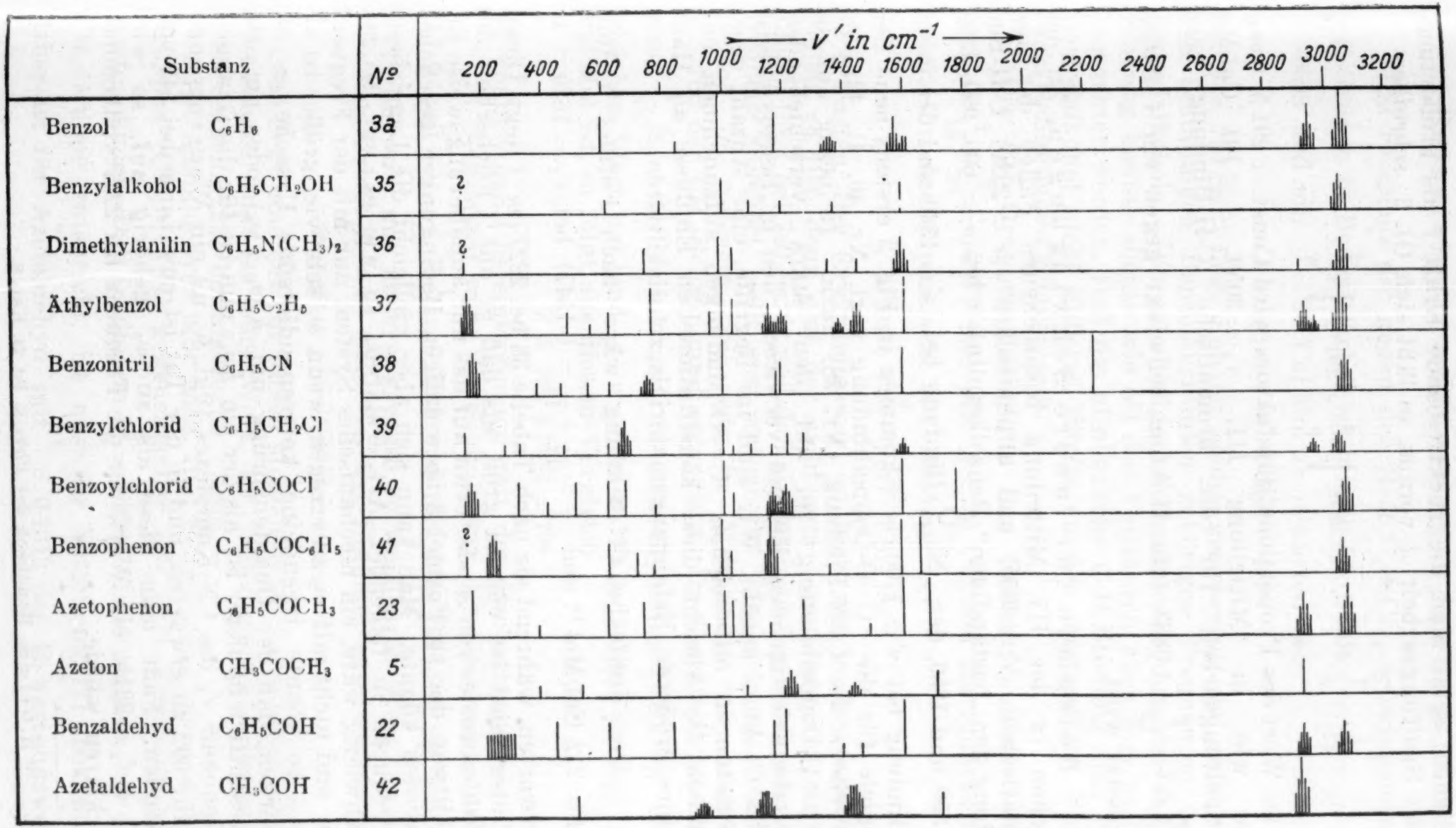

Substanz
№
ν′ in cm⁻¹
200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200
Benzol C6H6 3a
Benzylalkohol C6H5CH2OH 35
Dimethylanilin C6H5N(CH3)2 36
Äthylbenzol C6H5C2H5 37
Benzonitril C6H5CN 38
Benzylchlorid C6H5CH2Cl 39
Benzoylchlorid C6H5COCl 40
Benzophenon C6H5COC6H5 41
Azetophenon C6H5COCH3 23
Azeton CH3COCH3 5
Benzaldehyd C6H5COH 22
Azetaldehyd CH3COH 42

Fig. 2.

dienen; setzt man die rücktreibende Kraft f als proportional der Spaltungsarbeit A voraus, so läßt sich Gl. 2 schreiben

$$\nu' = \text{Const.} \sqrt{\frac{A}{\mu}} = 291{\cdot}5 \sqrt{\frac{A}{\mu}}. \tag{6}$$

Der Wert des Proportionalitätsfaktors wird Const. = 291·5, wenn, so wie in Mitteilung III, $\nu'_0 = 3050$, $A = 101$ Cal/Mol (Spaltungsarbeit für die aromatische C-H-Bindung) und $\frac{1}{\mu} = 1 + \frac{1}{12} = 1{\cdot}0833$ (ein H-Atom schwingt gegen ein C-Atom) gesetzt wird.

Beispiele für innere Schwingungen. Zu den schon in der III. Mitteilung besprochenen Fällen der aromatischen ($\nu' = 3050$) und aliphatischen ($\nu' = 2920$) C-H-Bindung der „beständigen" Benzolkernlinien bei $\nu' = 600$, 990, 1180, 1350 und 1850, der $N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$-Bindung bei $\nu' = 1340$ und der C=O-Bindung bei $\nu' = 1700\ cm^{-1}$ kommen in Fig. 2 erstens neue Beispiele für die C=O-Doppelbindung (vgl. Nr. 40, 41, 42) und zweitens die C≡N-Bindung (Nr. 38) dazu. In bezug auf die C=O-Doppelbindung sei auf den stark verschiebenden, bindungsfestigenden Einfluß verwiesen, den in Benzoylchlorid das Cl-Atom ausübt. Wir sind im Begriffe, eine Anzahl neuer Substanzen mit solchen C=O-Bindungen aufzunehmen und haben die Absicht, diese konstitutionellen Einflüsse an Hand eines größeren Erfahrungsmaterials zu diskutieren.

Die dreifache CN-Bindung wäre nach Formel 5 (mit $A = 212$ Cal/Mol [11] und $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{12} + \frac{1}{14} = 0{\cdot}1547$) bei $\nu'_1 = 1670^{-1}$ zu erwarten, während sie nach Tabelle 38 bei 2227 cm^{-1} liegt. Dieser Unterschied ist viel zu groß, als daß er auf Unsicherheit des Zahlenwertes von A oder etwa auf das nur annäherungsweise Erfülltsein der zu Formel 3 notwendigen Bedingungen geschoben werden könnte. Man kann sich aber vielleicht die Lage dieser Frequenz in folgender Art erklären: so wie es, vgl. S. 294, schwierig wäre, ein mechanisches System nur mit der Frequenz ω_1 und nicht mit ω_2 zu erregen, wenn ω_1 sehr viel größer ist als ω_2, so könnte irgendeine korrespondierende Ursache es bewirken, daß der Quantensprung um $h(\omega_1 + \omega_2)$ oder um $h\omega_2$ wesentlich häufiger ist als der um $h\omega_1$; nun ist für die Gruppenfrequenz ν'_2 des CN-Komplexes (vgl. w. u.) ein Wert von ungefähr 592 zu erwarten, und in der Tat ist eine Linie bei 545 vorhanden. Faßt man diese als zu ω_2 gehörig auf, so wird $\nu'_1 + \nu'_2 = 2215$, ein Wert, der die Frequenz bei 2227 vollkommen erklären würde.

---

[11] H. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. 24, Kap. 6.

Beispiele für äußere Schwingungen.

Die Frequenz der gegen den Rest $C_6H_5CH_2$ schwingenden O-H-Gruppe in Benzylalkohol wäre nach Gl. 5 mit $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{17} + \frac{1}{91} = 0{\cdot}0698$ und mit $A = 94$ Cal/Mol zu erwarten bei

$$\nu' = 291{\cdot}5 \sqrt{94 \,.\, 0{\cdot}0698} = 747.$$

Bei $\nu' = 794\ cm^{-1}$ liegt eine der beiden gesicherten und nicht zu den beständigen Benzolkernlinien gehörigen Frequenzen des Benzylalkohols. Die zugehörige innere Schwingung der O-H-Bindung konnte ebenso wie bei den Fettsäuren auch hier nicht beobachtet werden. Daß die aliphatische C-H-Bindung sich im Benzylalkohol nicht äußerte, dürfte an den ungünstigen Versuchsbedingungen gelegen sein.

Die CH_3-Gruppenschwingung des Dimethylanilins wäre mit $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{15} + \frac{1}{91} = 0{\cdot}0777$ und mit $A = 70$ Cal/Mol als Spaltungsarbeit für eine aliphatische N-C-Bindung bei

$$\nu' = 291{\cdot}5 \sqrt{70 \,.\, 0{\cdot}0777} = 614\ cm^{-1}$$

zu erwarten. Der Erwartungswert ist hier, wie in den meisten Fällen, zu tief, denn eine der nicht zum Benzolkern gehörigen Linien liegt bei 740 cm^{-1}; und daß sie der betreffenden Gruppenfrequenz zugehört, sieht man aus einem Vergleich mit Äthylbenzol, in welchem, wie wir in Mitteilung III zeigten, $\nu' = 766$ der CH_3-Schwingung entspricht. Da für diese Schwingung $\frac{1}{\mu}$ in Äthylbenzol und in Dimethylanilin zufällig den gleichen Wert hat und A in ersterem Falle 71, im zweiten 70 Cal/Mol ist, so folgt aus diesem Vergleich

$$\nu' = 766 \sqrt{70/71} = 751$$

in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung.

In Benzonitril wäre die Schwingung der CN-Gruppe nach Gl. 5 mit $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{26} + \frac{1}{17} = 0{\cdot}0515$ und mit dem für den vorliegenden Fall wohl nur näherungsweise verwendbaren Wert für die Spaltungsarbeit $A = 80$ einer $C_{ar.}$-$C_{al.}$-Bindung zu erwarten bei

$$\nu' = 291{\cdot}5 \sqrt{80 \,.\, 0{\cdot}0515} = 592\ cm^{-1}.$$

Bei 545 liegt eine der für dieses Monoderivat charakteristischen Frequenzen. Dies ist jener Wert, der weiter oben zur Deutung der Frequenz 2227 herangezogen wurde.

In Azetaldehyd läßt sich die Schwingung der beiden Gruppen (CH_3)-(COH) gegeneinander aus dem Vergleich mit Azeton finden. Daß in diesem ($\frac{1}{\mu} = 0{\cdot}0900$) die Frequenz 783 der CH_3-Gruppe entspricht, ist aus der Mitteilung III bekannt; daher ist für Azetaldehyd mit $\frac{1}{\mu} = 0{\cdot}1012$ der Erwartungswert

830, wenn die C-C-Bindung in beiden Fällen gleich gesetzt wird. Da jedoch die Spaltungsarbeit für die benachbarte C=O-Bindung in den Aldehyden kleiner ist als in den Ketonen, so dürfte in ersteren die C-C-Bindung fester sein als bei den letzteren und der Wert 830 ist wahrscheinlich zu nieder. In der Tat liegt die nächstbenachbarte Linie im Azetaldehyd höher, u. zw. bei 932.

Wird nun diese als CH_3- bzw. COH-Gruppenfrequenz im Azetaldehyd angesehen, so kann man den Erwartungswert für dieselbe Gruppenschwingung im Benzaldehyd angeben. Entsprechend der Änderung des $\frac{1}{\mu}$ von 0·1012 im Azetaldehyd auf 0·0475 im Benzaldehyd und der Spaltungsarbeit für C-C von 71 auf 80 Cal/Mol, errechnet man $\nu' = 676$ für die COH-Gruppenfrequenz im Benzaldehyd, während bei 640 eine, allerdings nicht starke Linie beobachtet wurde.

Die Symmetrieschwingung des Benzols zur Erklärung heranzuziehen dafür, daß neben der aromatischen C-H-Frequenz bei $\nu' = 3056$ eine zweite C-H-Frequenz geänderten Wertes dann auftreten kann, wenn die Symmetrie des Benzols nicht gestört ist, gelingt, wenigstens in grober Annäherung, durch folgende Vorstellung: ν'_0 entspricht der Schwingung des H-Atoms gegen das C-Atom und entsteht dann, wenn nur eines der H-Atome angeregt ist. Wird in einem durch vorhergehende Einstrahlung oder durch Temperaturstöße so angeregten Benzolmolekül das zweite, zum ersten in Parastellung befindliche H-Atom zum Schwingen gebracht, dann springt der Schwingungszustand in die oben unter c) beschriebene Symmetrieschwingung um; ihre Frequenz läßt sich, da in Gl. 4 $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{1} + \frac{1}{76} = 1{\cdot}0132$ und in der für 3056 verantwortlichen Schwingung $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{1} + \frac{1}{12} = 1{\cdot}0833$ ist, und da sich bei gleicher Bindung die Frequenzen wie die Wurzeln aus den reziproken Massen verhalten, berechnen zu

$$\nu'_{1,2} = 3056 \sqrt{\frac{1{\cdot}0132}{1{\cdot}0833}} \cdot \left(1 \pm \frac{\mu}{M}\right) = 2952 \left(1 \pm \frac{1}{77}\right).$$

Zur Anregung der ganzen Koppelungsschwingung wäre die Energie $h(\omega_1 + \omega_2) = 2h\omega$ nötig; da durch die Anregung der ersten Schwingung bereits $h\omega_0$ zugeführt wurde, so fehlt noch die Differenz beider, also $2h\omega - h\omega_0$, d. h. es ist eine mittlere Ramanfrequenz bei 2.2952—3056 = 2850 zu erwarten, während eine unscharfe Frequenz bei 2945 wirklich auftritt. Man erhält also mit Hilfe des einfachen Modells und auf Grund der allerdings vielleicht etwas gekünstelten Annahmen die richtige Größenordnung und kann auf diese Art der unerwünschten Forderung nach einer Unsymmetrie im Bau des Benzolmoleküls ausweichen.

Über die Additionsverbindungen der Lithiumhalogenide mit Methylalkohol und Äthylalkohol

Ein Beitrag zur Kenntnis der Existenzgebiete innerhalb homologer Reihen komplexer Verbindungen

Von

Gustav F. Hüttig

(Nach Versuchen von Fritz Oschatz)

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

1. Problemstellung.

Im Jahre 1923 haben W. Biltz und W. Hansen[1] über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen des Systems Lithiumhalogenid-Ammoniak berichtet. Durch ein planmäßiges, experimentelles Vorgehen wurden sämtliche zwischen den einzelnen Lithiumhalogeniden und Ammoniak in stabilem Zustand existenzfähigen Verbindungen dargestellt und die Grenzen ihrer Existenzfähigkeit in bezug auf die Temperatur und den Dampfdruck des Ammoniaks festgestellt. Im Jahre 1924 haben dann G. F. Hüttig und F. Reuscher[2] bzw. G. F. Hüttig und F. Pohle[3] mit ähnlichem Ziele über Untersuchungen an dem System Lithiumhalogenid-Wasser berichtet und im Jahre 1929 haben A. Simon und R. Glauner[4] in gleicher Weise ihre Ergebnisse über die Systeme Lithiumhalogenid-Mono-, Di- und Trimethylamin mitgeteilt. Inzwischen sind auch die unter meiner Leitung von F. Oschatz[5] an den Systemen Lithiumhalogenid-Methylalkohol bzw. Äthylalkohol ausgeführten Untersuchungen zumindest zum vorläufigen Abschluß gelangt. Demnach ist also derzeit die Möglichkeit gegeben, die stabil existierenden Verbindungen, deren Existenzgebiete und die daraus abgeleiteten thermochemischen und thermodynamischen Konstanten innerhalb zweier parallel laufender homologer

---

[1] W. Biltz und W. Hansen, Z. anorg. u. allg. Chem. *127*, 1923, S. 1—33.

[2] G. F. Hüttig und F. Reuscher, Z. anorg. u. allg. Chem. *137*, 1924, S. 155 bis 180.

[3] G. F. Hüttig und F. Pohle, Z. anorg. u. allg. Chem. *138*, 1924, S. 1—16.

[4] A. Simon und R. Glauner, Z. anorg. u. allg. Chem. *178*, 1929, S. 177—201.

[5] F. Oschatz, „Über die Systeme des Methylalkohols und Äthylalkohols mit den Lithiumhalogeniden", Inaugural-Dissertation, Universität Jena, 1926. (Erschienen im Universitätsverlag Robert Noske, Börna-Leipzig 1926.)

Reihen zum Vergleich zu bringen: Einmal die Additionsverbindungen der Reihe NH_3, NH_2CH_3, $NH(CH_3)_2$ und $N(CH_3)_3$, das andere Mal die Additionsverbindungen der Reihe HOH, CH_3OH, C_2H_5OH, so daß sich also in beiden Reihen je zwei benachbarte Glieder um den Betrag einer CH_2-Gruppe unterscheiden.

2. Allgemeine Charakteristik der Verbindungen des Methyl- und Äthylalkohols mit den Lithiumhalogeniden.

Diese Verbindungen zeigen vielfach einen verhältnismäßig tiefen Schmelzpunkt, so daß bei steigender Temperatur oft ein Schmelzen eintritt, bevor noch der zugehörige Gleichgewichtsdruck des Alkohols gut meßbare Werte erreicht. Die Reaktion zwischen dem wasserfreien Salz und dem flüssigen oder dampfförmigen Alkohol geht häufig ungewöhnlich langsam vor sich. So z. B. wurde beobachtet, daß zwischen wasserfreiem Lithiumchlorid und wasserfreiem Äthylalkohol sich trotz andauernder Rührung das Lösungsgleichgewicht erst nach etwa 14 Tagen einstellt. Eine raschere Addition kann man erzwingen, wenn man das wasserfreie Salz durch Anlagerung und nachherige Austreibung irgendeines anderen sich rasch anlagernden Addenden für die Zwecke der eigentlichen Reaktion „auflockert". In mehreren Fällen konnten deutliche Hinweise auf das Bestehen isomerer Verbindungen beobachtet werden. Schließlich hatten nicht alle Bodenkörper den Charakter von Phasen singulärer Zusammensetzung. Alle diese Umstände haben die experimentelle Beobachtung und die Beurteilung der daraus gefolgerten Konstanten wesentlich erschwert und den Grad ihrer Zuverlässigkeit beeinträchtigt.

Unter Verzicht auf die Mitteilung der mannigfaltigen Einzelergebnisse[6] sind in der nachfolgenden Zusammenstellung lediglich die daselbst benötigten Daten über die existenzfähigen Verbindungen nebst ihrer thermochemisch-thermodynamischen Charakteristik aufgenommen.

3. Die Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse

ist in der Tabelle 1 vorgenommen. Es bedeutet *A* die Anzahl Moleküle des Addenden, die sich mit einem Molekül des Lithiumhalogenides zu festen, im stabilen Zustand existenzfähigen Verbindungen zu vereinigen vermögen. An denjenigen Stellen der Tabelle, die solchen Verbindungen entsprechen, ist eine Zahl

[6] Die Einzelheiten über die ältere Literatur, die experimentelle Anordnung und die an den einzelnen Systemen gewonnenen, zum großen Teil in Diagrammen wiedergegebenen Ergebnisse müssen in der zitierten Dissertation von F. Oschatz eingesehen werden.

eingetragen. So entnimmt man z. B. der Tabelle, daß zwischen LiCl und C_2H_5OH zwei derartige Verbindungen, u. zw. von der Zusammensetzung $LiCl . 1\,C_2H_5OH$ und $LiCl . 4\,C_2H_5OH$ bestehen, hingegen Verbindungen von anderer stöchiometrischer Zusammensetzung nicht beständig sind. Bezüglich der Alkoholate sei folgendes ergänzt: Es ist nicht sicher, ob nicht noch höhere Alkoholate existieren als diejenigen, die der Tabelle zu entnehmen sind. Bei der Verbindung $LiJ . 4\,CH_3OH$ haben die Versuchsergebnisse die Möglichkeit — die allerdings eine geringe Wahrscheinlichkeit hat — offen gelassen, daß diese Verbindung mehr als 4 Moleküle CH_3OH enthält. Das System LiJ-C_2H_5OH, das in der Tabelle nicht aufgenommen ist, bildet eine Verbindung $LiJ . 4\,C_2H_5OH$ [7], die bei ihrem Abbau sich so weitgehend von einer Treppenkurve entfernt, daß über die niederen Alkoholate nichts ausgesagt werden kann. — Bezüglich der Hydrate sei folgendes ergänzt: Außer den Hydraten, die der obigen Tabelle zu entnehmen sind, gibt es noch $LiCl . 5\,H_2O$ und $LiBr . 5\,H_2O$. Diese beiden, nur bei sehr tiefen Temperaturen existenzfähigen Verbindungen sind auf dem Wege der thermischen Analyse festgestellt worden [8], ohne daß ihre Zersetzungsdrucke gemessen worden wären, so daß sie thermochemisch im Sinne der Tabelle 1 nicht ausgewertet werden können.

Die Zahlen, durch welche die existenzfähigen Verbindungen in der Tabelle gekennzeichnet sind, geben die Bildungswärme $= Q$ [große Kalorien] der betreffenden Verbindung an, wenn dieselbe sich durch Anlagerung des dampfförmigen Addenden aus der nächst niederen Verbindung bildet; hiebei bezieht sich der angegebene Zahlenwert stets auf diejenige Menge, deren Umsatz durch die Anlagerung eines Moles des Addenden herbeigeführt wird. So zum Beispiel ist die für die Verbindung $LiBr . 6{\cdot}5\,NH_3$ als charakteristisch angegebene Zahl 7·7 durch folgende thermochemische Gleichung definiert:

$$\tfrac{2}{3}\,(LiBr . 5\,NH_3) + 1\,(NH_3\text{-Dampf}) = \tfrac{2}{3}\,(LiBr . 6{\cdot}5\,NH_3) + 7{\cdot}7\,[\text{Cal.}].$$

Diese thermochemischen Daten sind durchwegs aus den Messungen der Zersetzungsdrucke dieser Verbindungen bei bekannten Temperaturen nach der Nernstschen Näherungsgleichung berechnet, wobei also die Korrektionsglieder, die durch die Veränderungen der Wärmekapazitäten während der Reaktion bedingt sind, vernachlässigt werden. Bekanntlich erhält man auf diesem Wege, gegenüber den direkt experimentell bestimmten, etwas zu hohe Werte. Für die Ammoniakate werden von W. Biltz und W. Hansen nach einer exakteren Gleichung berechnete Werte gegeben, und ebenso ermöglichen

---

[7] Vgl. Turner und Bisset, Journ. Chem. Soc. London *105*, S. 1777.

[8] G. F. Hüttig und W. Steudemann, Z. physikal. Chem. *126*, 1927, S. 105 bis 117.

Tabelle 1.

A =		7	6·5	5·5	5	4	3·5	3	2	1·5	1	0·5
LiCl	NH_3 NH_2CH_3 $NH(CH_3)_2$ $N(CH_3)_3$				8·6	9·7 9·5		11·5 10·6 7·6	12·5 11·7 7·8 6·1		13·5 12·2 8·7 7·0	
LiBr	NH_3 NH_2CH_3 $NH(CH_3)_2$ $N(CH_3)_3$		7·7		8·6 8·9 6·2	11·4 10·1 6·8		12·0 12·9 7·6	12·6 13·2 7·75 7·7		14·9 14·5 9·9 7·75	10·2
LiJ	NH_3 NH_2CH_3 $NH(CH_3)_2$ $N(CH_3)_3$	7·8		8·0	8·7	13·1	9·1	13·3 11·5 6·55	15·1 13·1 8·9 7·4	9·95 8·1	17·8 16·3 11·5 9·5	13·3
LiCl	H_2O CH_3OH C_2H_5OH					12·8		13·6 13·2	13·9		15·4 13·4 12·9	
LiBr	H_2O CH_3OH C_2H_5OH					13·45		14·2 14·15	14·7		17·25 14·6 14·05	
LiJ	H_2O CH_3OH					13·2		16·0 13·4	16·4		18·6 14·8	20·2

die vor kurzem von Ch. Slonim und G. F. Hüttig[9] veröffentlichten Experimentalergebnisse eine solche exaktere Behandlung für die Hydrate. Indessen sind in der Tabelle 1, im Interesse eines direkten Vergleiches, der nicht durch verschiedenartige rechnerische Behandlung getrübt sein soll, auch für die Ammoniakate und Hydrate die nach der Näherungsgleichung errechneten Werte eingesetzt worden.

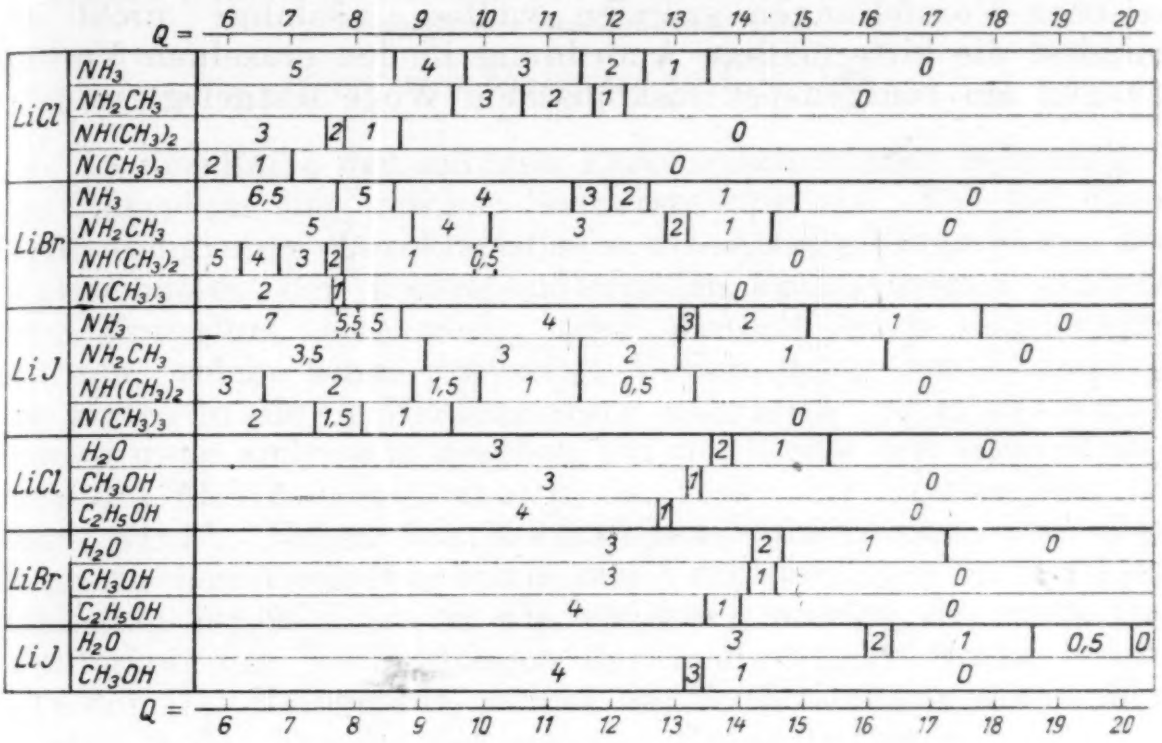


Fig. 1.

Die Differenz, welche die für eine Verbindung angegebene Bildungswärme gegenüber dem analogen Wert der nächst höheren Verbindung hat, ist symbat der Größe des Existenzgebietes dieser Verbindung. So zum Beispiel hat die Verbindung $LiBr \cdot 2\,NH_2CH_3$ (entsprechend der Differenz $13{\cdot}2—12{\cdot}9 = 0{\cdot}3$) ein relativ kleines Existenzgebiet im Vergleich zu dem großen Existenzgebiet der Verbindung $LiBr \cdot 3\,NH_2CH_3$ (entsprechend der Differenz $12{\cdot}9—10{\cdot}1 = 2{\cdot}8$). Eine diesbezügliche Übersicht gibt die Fig. 1. Ein durchwegs ähnliches Bild würde sich ergeben, wenn auf der Abszissenachse statt der Bildungswärmen $= Q$ die zugehörigen Affinitäten eingetragen würden, wie man sie zum Beispiel erhält, wenn man die Zersetzungstemperaturen (in absoluter Zählung) der einzelnen Verbindungen bei stets konstantem Dampfdruck vergleicht und wie sie auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems aus den angegebenen Q-Werten leicht berechenbar sind.

Diese Zusammenstellungen lassen ohne weiteres einige qualitative Gesetzmäßigkeiten erkennen. So zum Beispiel tritt

[9] Ch. Slonim und G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allg. Chem., derzeit im Druck befindlich.

die Tatsache klar zutage, daß innerhalb einer homologen Reihe die Affinität der Anlagerungsreaktion um so geringer wird, je höher das Molekulargewicht des Addenden wird. Demnach läßt sich leicht voraussagen, daß die höheren Alkohole überhaupt nicht mehr befähigt sein werden, sich mit den Lithiumhalogeniden zu vereinigen. Hingegen erscheinen uns selbst die primitivsten Versuche verfrüht, die eine Ableitung der Gesetze über die Größe und Lage der Existenzgebiete auf Grund atomistischer Vorstellungen gründen wollen, insolange nicht zumindest die gittermäßige Anordnung in den einzelnen Verbindungen auf röntgenspektroskopischem Wege festgelegt ist.

Über die Halogenide des Europiums

Von

Gustav Jantsch, H. Alber und H. Grubitsch

Aus dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In der Reihe der seltenen Erdelemente nimmt bekanntlich das Europium eine gewisse Sonderstellung ein. Die für diese Elementengruppe charakteristische, allmähliche Veränderung der Eigenschaften der korrespondierenden Verbindungen erfährt beim Europium eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Störung, welche schon frühzeitig Veranlassung zur Einteilung der Erden in die Ceriterdengruppe einerseits und in die Yttererdengruppe anderseits gegeben hat und heute mit einer Änderung des Elektronenaufbaues in der Reihe der Lanthaniden erklärt wird[1]. Neben den Kontraktionsverhältnissen und dem magnetischen Verhalten sowie den Veränderungen in den Löslichkeiten der Salze ist es, wie wir sehen werden, die große Beständigkeit der Verbindungen der zweiwertigen Stufe, besonders der (II) Halogenide, welche die Sonderstellung dieses Elementes in der Familie der seltenen Erden bedingen.

Allerdings waren bis vor kurzem, infolge der großen Seltenheit dieses Elementes, unsere Kenntnisse über die Chemie desselben noch recht dürftig. Erst in letzter Zeit sind von P. B. Sarkar[2] eine größere Anzahl von Europiumverbindungen, die derselbe aus wässerigen Lösungen erhalten hatte, beschrieben worden. Durch freundliche Überlassung von ca. 1 *g* Europiumoxyd, das nur noch Spuren von Samariumoxyd enthält, hat es uns der Altmeister auf dem Gebiete der seltenen Erden Karl Freiherr Auer v. Welsbach ermöglicht, unsere Untersuchungen über die Halogenide der seltenen Erden, über welche wir an anderer Stelle berichten werden, auch auf das Europium auszudehnen, und wir möchten uns gestatten, auch hier Herrn Baron Auer v. Welsbach unseren ergebensten Dank für dieses große Entgegenkommen auszusprechen.

Das wasserfreie Chlorid $EuCl_3$, welches bereits von F. Bourion[3] durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Chlor auf das Oxyd bzw. auf das wasserhaltige Salz[4] erhalten

[1] G. v. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, 1927, S. 25, 37, 44.

[2] P. B. Sarkar, Bull. soc. chim. (4), 41, 1927, S. 185.

[3] F. Bourion, Ann. chim. phys. (8), *20*, 1910, S. 547.

[4] G. Urbain und F. Bourion, Compt. rend. *153*, 1911, S. 1155.

wurde, haben wir nach einer anderen Methode, nämlich durch fünfstündiges, ganz allmählich ansteigendes Erhitzen bis auf 320° des über Phosphorpentoxyd getrockneten wasserhaltigen Chlorides im Chlorwasserstoffstrome dargestellt. Die Entfernung des anhaftenden Chlorwasserstoffes nach der Entwässerung erfolgte durch Ausspülen mit reinem Stickstoff, welchen wir von den letzten Spuren Sauerstoff in Anlehnung an die Methode von H. Kautzky und H. Thiele[5] durch Waschen mit einer Hydrosulfitlösung befreit hatten. Wie bei der Darstellung der anderen wasserfreien Halogenide der seltenen Erden ist auch hier die Entfernung, selbst der geringsten Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff aus den Gasen, welche oberhalb 100° mit den Salzen in Berührung kommen, eine Vorbedingung für die Gewinnung der reinen Salze. Je weniger basisch die Erde ist, um so schärfer muß diese Bedingung eingehalten werden, weil sonst stets basische Salze entstehen. Eine Entwässerung der Chloride unter vermindertem Drucke, wie dieselbe von J. K. Kleinheksel und H. C. Kremers[6] beschrieben wurde, halten wir dagegen nicht für notwendig.

Das Europiumchlorid besaß eine ganz schwach gelblich grüne Farbe und löste sich in Wasser vollkommen klar auf.

0·0792 *g* Substanz gaben 0·1320 *g* AgCl und 0·0539 *g* Eu_2O_3.

Ber. für $EuCl_3$: Eu 58·83, Cl 41·17 %.
Gef.: 58·77, 41·23 %.
Eu : Cl = 1 : 3·007.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes nahmen wir die Entwässerung in einem „Kammrohre“[7] vor, bei welchem an das Darstellungsgefäß aus Jenaer Supremaxglas dünne Röhrchen angeschmolzen waren, in welche das wasserfreie Chlorid in einer Stickstoffatmosphäre eingefüllt und eingeschmolzen werden konnte, ohne daß das Salz mit der Außenluft in Berührung kam. Das Erhitzen auf die Schmelztemperatur geschah in einem etwas modifizierten Kreuzröhrenofen[8]. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Thermoelemente aus Platin-Platin-Rhodium nach der Kompensationsmethode. Als Mittelwert von mehreren Messungen bei zwei unabhängig voneinander dargestellten Präparaten können wir 623° ± 1° für den Schmelzpunkt des $EuCl_3$ angeben. Die Farbe der Schmelze ist rotbraun und geht beim Erkalten über Gelb nach Hellgraugrün über.

Betrachten wir die Reihe der Schmelzpunkte der wasserfreien Chloride der seltenen Erden, wie sie sich nach den neuesten Messungen darstellt:

---

[5] H. Kautzky und H. Thiele, Z. anorg. Chem. *152*, 1926, S. 342.
[6] J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers, Am. Chem. J. *50*, 1928, S. 959.
[7] Dissertation H. Grubitsch, Technische Hochschule Graz, 1929.
[8] W. Klemm und J. Rockstroh, Z. anorg. Chem. *152*, 1926, S. 249.

	W. Biltz und A. Voigt[9]	J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers[10]	
$LaCl_3$	860°	872°	
$CeCl_3$	—	822°	
$PrCl_3$	785°	823°	
$NdCl_3$	775°	761°	
$SmCl_3$	677°[11]	682°	
$EuCl_3$	—	—	623°
$GdCl_3$	628°[12]	—	
$TbCl_3$	588°[12]	—	
$DyCl_3$	680°[12]	655°	
$HoCl_3$	—	696°	
$TuCl_3$	—	866°	
$YbCl_3$	880°[12]	—	

so zeigt es sich, daß der Schmelzpunkt des $EuCl_3$ nahe demjenigen des $GdCl_3$ liegt, von welch letzterem allerdings nur ältere Messungen vorliegen und welchen wir in nächster Zeit neu zu bestimmen in Aussicht genommen haben. Es zeigt sich ferner, daß das $TbCl_3$ am tiefsten schmilzt, während die Schmelztemperaturen von $HoCl_3$, $TuCl_3$ und $YbCl_3$ wieder ansteigen.

Wie bereits G. Urbain und F. Bourion[13] gezeigt haben, läßt sich das Europiumchlorid im Wasserstoffstrome leicht zum Chlorür $EuCl_2$ reduzieren, dessen wässerige Lösung gegenüber derjenigen des zweiten bisher bekannten Chlorürs der seltenen Erden, des Samarium-(II)-Chlorids, eine bemerkenswerte Beständigkeit besitzt. Unsere Versuche haben die Angaben der französischen Forscher vollkommen bestätigt. Wir nahmen die Reduktion im Anschlusse an die Entwässerung des Chlorides vor, ohne daß dasselbe mit der Außenluft in Berührung kam, und benötigten für 1·3 *g* $EuCl_3$ 6 Stunden, während welcher Zeit die Temperatur allmählich auf 520° gesteigert wurde. Da unser Material, wie bereits betont, Spuren von Samarium enthielt, verriet sich dessen Anwesenheit durch eine schwache rotbraune Färbung, die bei 350° in Erscheinung trat und auch nach dem Erkalten des Chlorürs anhielt. Diese Färbung ist somit ein scharfes Kennzeichen für die Gegenwart von Samarium in einer farblosen Erde[14].

0·3175 *g* Substanz gaben 0·4136 *g* AgCl und 0·2489 *g* Eu_2O_3

Ber. für $EuCl_3$: Eu 68·19, Cl 31·81%.

Gef.: 67·70, 32·22%.

Eu : Cl = 1 : 2·040.

[9] W. Biltz und A. Voigt, Z. anorg. Chem. *133*, 1924, 287.
[10] J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers, l. c.
[11] W. Klemm und J. Bockstroh, Z. anorg. Chem. *176*, 1928, S. 196.
[12] F. Bourion, Ann. chim. phys. (8), *20*, 1910, S. 547; (8), *21*, 1910, S. 49.
[13] G. Urbain und F. Bourion, l. c.
[14] G. Jantsch, H. Rüping und W. Kunze, Z. anorg. Chem. *161*, 1927, S. 215.

Das Salz löst sich in Wasser mit einer geringen Trübung, was auf die Anwesenheit von Spuren von Oxychlorid schließen läßt, auch lassen die Analysenwerte erkennen, daß die Reduktion zur zweiwertigen Stufe nicht vollständig erfolgt ist. Leider kann man hier, im Gegensatz zu den Samarium-(II)-halogeniden, wegen der viel größeren Beständigkeit der Lösung den Reduktionswert nicht aus der Wasserstoffentwicklung[15] beim Ansäuern bestimmen. Wir versuchten daher, nachdem wir im Gegensatze zu G. Urbain und F. Bourion[16] festgestellt hatten, daß Jodlösung verbraucht wird, die Lösung des Chlorürs in der Weise zu titrieren, daß wir Jodlösung vorlegten und nach einiger Zeit den Überschuß des Jods mit Thiosulfat zurücktitrierten. Leider führt aber die Einwirkung des Jods zu einem Gleichgewicht, und es ist uns bisher noch nicht gelungen, die für die vollständige Oxydation des Chlorürs günstigen Bedingungen aufzufinden. Die Anwendung anderer Oxydationsmittel verbietet sich deshalb, weil die Eliminierung derselben bzw. die Entfernung der zur Rücktitration benötigten Stoffe aus dem kostbaren Material auf erhebliche Schwierigkeiten stößt.

Europium(II)jodid. Als wir wasserhaltiges Europiumjodid als solches oder im Gemisch mit Ammoniumjodid im Jodwasserstoffstrom in das Europiumjodid EuJ_3 überführen wollten, erhielten wir stets Reduktionsprodukte, in welchen nahezu reines Jodür vorlag, und dasselbe war der Fall bei den Versuchen, vom Chorid $EuCl_3$ durch Überleiten von Jodwasserstoff zu dem Jodid zu gelangen. Während diese Methoden bei den anderen von uns bereits dargestellten Jodiden der seltenen Erden zum Ziele führen und wir auch im Gegensatze zu den Angaben von F. Ephraim und Priyadaranjan Rây[17] leicht das Samariumjodid erhielten, reduziert Jodwasserstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum Europiumjodür.

Diese außerordentlich leichte Überführung der Europium(III)halogenide in die zweiwertige Stufe zeigt besonders deutlich die Sonderstellung, welche das Europium unter den seltenen Erden einnimmt. Auch beim Samarium läßt sich, wie wir beobachten konnten, das Jodid leichter reduzieren wie das Chlorid, jedoch nur im Wasserstoffstrome oberhalb 300°, und gegenüber Jodwasserstoff-Wasserstoffgemischen ist Samarium(III)jodid bis 550° beständig.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, welchen wir uns durch Überleiten von Joddämpfen und Wasserstoff über Platinquarz herstellten und welchen wir mit Kalziumjodid peinlichst trockneten, auf ein Gemisch von wasserhaltigem Jodid und Ammonjodid, bzw. auf wasserhaltiges Jodid allein erhielten

---

[15] G. Jantsch, H. Rüping und W. Kunze, l. c. S. 214.
[16] G. Urbain und F. Bourion, l. c.
[17] F. Ephraim und Priyadaranjan Rây, Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 1643.

wir Salze, welche mindestens 95% an EuJ_2 enthielten. Bei der Entwässerung des Jodid-Ammonjodidgemisches steigerten wir wegen des notwendigen Absublimierens des NH_4J die Temperatur bis auf 550°, bei der Entwässerung des Jodids dagegen hielten wir bei 350°. Das Jodür ist ungeschmolzen bräunlichgrün, in der Schmelze tief olivfarben, fast schwarz und nach dem Abkühlen olivgrün gefärbt. Gegenüber den geringsten Spuren von Feuchtigkeit ist es bereits bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber in der Hitze, außerordentlich empfindlich. Man beobachtet daher beim Auflösen des Salzes in Wasser stets eine geringe Trübung, welche von Spuren von basischen Salzen herrührt.

Besonders charakteristisch verläuft die Einwirkung von Jodwasserstoff-Wasserstoff auf das Chlorid, welche wir stets im Anschlusse an die Entwässerung des letzteren vorgenommen haben, um die Einwirkung von Feuchtigkeit auszuschalten. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt sich nach etwa 20 Minuten das Salz braun zu färben, die Farbe wird immer tiefer, und nach kurzer Zeit sind Ausscheidungen von Jod feststellbar. Bei 50° beginnt dasselbe abzusublimieren und beim Erhitzen auf 110° bis 120° sind dann nach einiger Zeit keine Joddämpfe mehr bemerkbar. Läßt man jetzt erkalten und weiter das Gasgemisch einwirken, so ist keine weitere Jodausscheidung zu beobachten. Dieses Verhalten zeigt, daß Chlorid bereits bei gewöhnlicher Temperatur von dem Jodwasserstoff reduziert wird. Wir haben diese Reduktionsprodukte analysiert und in ihnen potentiometrisch mit Silbernitrat den Gehalt an Chlor und Jod festgestellt[18]. Wir erhielten unter anderen folgende Analysenwerte: 21·62% Jod, 23·53% Chlor und 55·33% Eu. Es war somit bereits ein großer Teil des Chlorids in das Jodür übergegangen. Die Lösung hatte stark reduzierende Eigenschaften. Der Reduktionsgrad ließ sich allerdings, da wir noch nicht über eine geeignete Methode verfügen, nicht feststellen.

Wir haben dann noch Versuche über die Reduktion von Europiumchlorid im Jodwasserstoff-Wasserstoffstrome bis zu 450° vorgenommen. Eine weitere Steigerung der Temperatur verbietet sich, weil die Salze oberhalb 450° zu sintern und zu schmelzen beginnen und dabei Chlorid bzw. Chlorürteilchen eingeschlossen werden. Die Versuchsdauer betrug bis zu 16 Stunden. Wir erhielten dabei bräunlichgrün gefärbte Salze, welche sich in Wasser nahezu vollkommen klar auflösten, z. B. fanden wir bei einem Reduktionsprodukte folgende Analysenwerte:

0·7996 *g* Substanz erforderten potentiometrisch I. 38·77 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$-Lösung für Jodid und II. 2·33 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$-Lösung für Chlorid. Im Filtrate fanden wir 0·3452 *g* Eu_2O_3.

[18] Herr Dr. Ing. Rašin-Streden war so freundlich, bei Gemischen von Lanthanchlorid und Lanthanjodid festzustellen, daß sich auf potentiometrischem Wege in ihnen der Chloridgehalt noch bis zu 0·5% herab mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt.

Ber. für EuJ_2: Eu 37·45, J 62·55 %.
Gef.: 37·28 Eu, 61·54 J und 1·03 % Cl.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 96·77% EuJ_2 und 3·23% $EuCl_2$.

Die Lösungen des Europiumjodürs sind farblos und recht beständig. In der Kälte tritt nach längerer Zeit Ausscheidung von Oxyjodid ein. Eine Gasentwicklung ist dabei in nur sehr geringem Maße zu beobachten. Dadurch unterscheiden sich diese Lösungen typisch von den rotbraun gefärbten Lösungen der Samarium(II)halogenide, welche sofort unter Wasserstoffentwicklung, gemäß der Gleichung

$$2\,SmX_2 + 2\,H_2O = 2\,Sm\begin{matrix}X_2\\OH\end{matrix} + H_2$$

basische Salze der dreiwertigen Stufe ausscheiden.

Selbst beim Erhitzen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen am Wasserbade tritt die Oxydation nur allmählich ein, wie durch die Reduktion von Silbernitrat festgestellt werden konnte.

Hiezu im Einklange nimmt die elektrolytische Leitfähigkeit der Europiumjodürlösung mit der Zeit nur langsam ab. So veränderte sich die Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung von $v = 24{\cdot}528$ L. bei 25° von $\Lambda = 106{\cdot}87$ nach 8½ Stunden auf $\Lambda = 99{\cdot}19$. Die Äquivalentleitfähigkeit der Europiumjodürlösung liegt somit in der Größenordnung derjenigen der Erdalkalihalogenide. Auch besitzen Europiumchlorür und Jodür, wie dies zu erwarten war [19], vollständig den Charakter der Halogenide der Erdalkalielemente. Durch Fällung der Lösung mit Natriumsulfat erhält man das schwer lösliche, weiße, feinkristallinische Sulfat, welches von verdünnten Säuren nur langsam gelöst wird. Auch mit Chromaten und Phosphaten lassen sich Fällungen herstellen. Die Chromatfällung ist besonders bemerkenswert. Sie ist recht beständig, und erst durch Zusatz von Säure tritt Reduktion des Chromates ein.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen fortzusetzen und haben bereits die Reduktionsversuche auch auf die Halogenide der anderen seltenen Erden, insbesondere auf jene des Ytterbiums, ausgedehnt.

Zusammenfassung.

1. Wasserfreies Europiumchlorid $EuCl_3$ wurde durch Entwässerung des wasserhaltigen Salzes im Chlorwasserstoffstrome dargestellt und sein Schmelzpunkt bei 623° ± 1° gemessen.

[19] Siehe auch V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, 1927, S. 8. Der Auffassung, daß die zweiwertigen Formen der seltenen Erden auch den Verbindungen des Bleies ähnlich sind, können wir nicht zustimmen, da sowohl Samarium(II)jodid wie auch Europium(II)jodid in Wasser leicht löslich sind.

2. Bei der Reduktion des Chlorides zum Chlorür konnten die Versuche von G. Urbain und F. Bourion bestätigt werden. Europiumchlorür läßt sich jedoch, entgegen den Angaben dieser Autoren, mit Jodlösung oxydieren.

3. Das Europiumjodid EuJ_3 konnte nicht erhalten werden, denn bei der Einwirkung von Jodwasserstoff-Wasserstoff auf wasserhaltiges Jodid bzw. auf Chlorid tritt Reduktion ein, und es entsteht das Jodür EuJ_2, dessen Lösungen besonders beständig sind und ganz das Verhalten von Lösungen der Erdalkalihalogenide zeigen. Die Sonderstellung, welche dem Europium in der Gruppe der seltenen Erden zukommt, findet dadurch eine neue Stütze.

Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten

(II. Mitteilung [1])

Von

Friedrich Emich,

wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

(Mit 20 Textfiguren und 2 Tafeln)

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Einleitung.

Einige Bemerkungen über Reinigung und Reinheitsgrad im allgemeinen.

Die erste Mitteilung über vorliegenden Gegenstand hatte wesentlich den Zweck, dem Chemiker einen Einblick in die im hiesigen Institut ausgebildete Methodik der Schlierenbeobachtung zu geben. In den nun folgenden Abhandlungen sollen die noch notwendigen Einzelheiten gebracht werden.

Wie schon bemerkt, denken wir zwar in erster Linie daran, die erwähnten Methoden zu Zwecken der Identifizierung und Reinheitsprüfung der Stoffe zu benutzen, doch sind im Laufe der Untersuchung auch Beobachtungen gemacht worden, die unsere Kenntnisse in anderer Hinsicht erweitern.

Wenn hier einige allgemeine Bemerkungen gestattet sind, so ist es wohl kaum notwendig, auf die Wichtigkeit der Reinheitsprüfungen für den Chemiker hinzuweisen. Die Anforderungen, die in dieser Richtung gestellt werden, sind unter den verschiedenen Arbeitsbedingungen wohl außerordentlich verschieden: Die präparative Arbeit begnügt sich meist mit sogenannten analysenreinen Verbindungen, d. h. Verbindungen, bei denen Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung Resultate ergeben, die innerhalb gewisser Grenzen mit den berechneten Werten übereinstimmen; diese Grenzen sind wesentlich durch die Vollkommenheit der Bestimmungsmethoden gegeben, vielfach aber auch nur konventionell festgelegt. Oft wird es auf solche Weise nicht möglich sein, Verunreinigungen zu

[1] I. Mitteilung: Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 269, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 745. Berichtigend sei bemerkt, daß beim 9. Zitat, S. 272 (der Monatshefte) anstatt *21*, 1908, S. 17 korrekt *21*, 1908, S 281 zu lesen ist. Die etwas verzerrte Zeichnung Fig. 7, S. 279, wird der aufmerksame Leser selbst verbessert haben. Bei den Zitaten [3] ist hinzuzufügen: G. Tammann, Wied, Ann. Physik *34*, 1888, S. 299.

erkennen, wenn sie z. B. in einer Menge von einem Prozent vorliegen[2]. Bei der Ermittlung von physikalischen Konstanten wird man im allgemeinen meist größere Anforderungen an den Reinheitsgrad stellen, und wieder in anderen Fällen, z. B. beim Studium katalytischer Erscheinungen, kann es sich um sehr geringe Spuren von Verunreinigungen handeln. In diesem Zusammenhang darf man wohl jede Methode als einen Fortschritt bezeichnen, wenn sie die Prüfung auf Reinheit und Identität auf einem bis dahin nicht möglichen Weg gestattet, oder wenn dieser die älteren Wege in irgendeiner Richtung, z. B. an Vollkommenheit oder Einfachheit, übertrifft.

Da der absolut reine Stoff einen im allgemeinen unerreichbaren Grenzfall bedeutet, erscheint die quantitative Angabe des Reinheitsgrades in jedem Einzelfall, in dem sie möglich ist, wünschenswert, und ich glaube, daß man zu diesem Zwecke die Vorschläge von F. Mylius[3] mehr als bisher berücksichtigen sollte. Wenn diese Vorschläge zunächst auch nur auf gereinigte Metalle Bezug haben, so steht doch einer Anwendung auf andere Stoffe kein Hindernis im Wege. Nur denke ich, daß die Darstellung an Einheitlichkeit gewinnen würde, wenn man an Stelle der Gewichtsprozente, die Mylius anwendet, Atom- bzw. Molekülprozente einführen würde. Mylius benützt den negativen Exponenten einer Zehnerpotenz zur Angabe des Reinheitsgrades und nennt z. B. Metalle vom 2. Reinheitsgrad, wenn der Nebenbestandteil (die Verunreinigung) in einer maximalen Menge von 10^{-2} (d. h. von 0·1—1%) vorhanden ist.

Wenn man an den etwas weiten Grenzen von z. B. 0·1—1% Anstoß nimmt, kann man gebrochene Exponenten anwenden. Dabei ist natürlich Rücksicht darauf zu nehmen, daß die logarithmische Unterteilung nicht mit der prozentischen parallel geht. Z. B.

Tabelle 1.

	Verunreinigung in % maximal	Reinheitsgrad nach Mylius
$10^{-2} = 0{\cdot}01$	1	2
$10^{-2{\cdot}13} \sim 0{\cdot}0075$	0·75	2·13
$10^{-2{\cdot}3} \sim 0{\cdot}005$	0·5	2·3
$10^{-2{\cdot}6} \sim 0{\cdot}0025$	0·25	2·6
$10^{-3} \sim 0{\cdot}001$	0·1	3

Vielleicht wäre es besser, bei diesen Angaben das Dezimalsystem zu verlassen und den Reinheitsgrad ähnlich, wie dies z. B. bei Verdünnungsversuchen üblich ist, nach Potenzen von 2 festzulegen. Das erscheint auch deshalb zweckmäßig, weil es sich, genau genommen, in beiden Fällen um ein und dasselbe Problem handelt.

Bei der praktischen Verwertung dieses abgeänderten Systems könnten entsprechende Abrundungen eingeführt werden, wobei sich der

[2] Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 243, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *129*, 1920, S. 250.

[3] Z. anorg. Chem. *74*, 1912, 407; Chem. Centr. 1912, I, S. 2035. Siehe auch W. Böttger, Z. ang. Chem. *39*, 1926, S. 1420.

Übergang zu den Zehnerpotenzen von selbst ergäbe, weil z. B. 2^{10} rund 1000 ist. Dann hätten wir:

Tabelle 2.

Reinheitsgrad	Prozente Verunreinigung (maximal)	Verdünnung der Verunreinigung	
		genau	abgerundet
1	50	2	
2	25	4	
3	12·5	8	
4	6·25	16	
5	3·125	32	
6		64	
7		128	125
8		256	250
9		512	500
10	0·1	1024	1000
.		.	.
.		.	.
.		.	.
20	0·00001	1,048.576	1,000.000

Eine Umrechnung unter Berücksichtigung der Molekulargewichte (s. o.) würde die Ermittlung der betreffenden Daten natürlich nicht wesentlich komplizieren. Übrigens soll auf diese Dinge noch an anderer Stelle zurückgekommen werden.

Bei der unübersehbaren Fülle von möglichen Systemen, die im Zusammenhang mit der Schlierenmethode in Betracht kommen, mußten wir uns selbstverständlich auf eine kleine Auswahl von Beispielen beschränken; dabei war die Überlegung maßgebend, daß man für die Beurteilung einer Methode die besten Anhaltspunkte gewinnt, wenn man einige spezielle Fälle möglichst sorgfältig durcharbeitet. Wer sich für die Arbeitsweisen interessiert, wird danach leicht ermessen, ob ein Nutzen in einem gegebenen Fall erwartet werden kann und wie zu verfahren sein wird.

Im folgenden werden knappe Auszüge aus den Dissertationen meiner Mitarbeiter gebracht; dabei sollte einerseits nichts Wesentliches übergangen, anderseits bei möglichster Einheitlichkeit des Gebotenen auf die Individualität der Mitarbeiter einige Rücksicht genommen werden. Bei der Sichtung und Zusammenstellung des Materials, Anfertigung der Zeichnungen u. v. a. hat mich Herr Dr. Edgar Schally aufs eifrigste unterstützt.

Das erste Kapitel bringt noch einige Bemerkungen über die Methoden der Beobachtung.

ERSTES KAPITEL.

Über Identitäts- und Reinheitsprüfungen, Apparatives.

Von Herbert Häusler, Robert Rašin und Edgar Schally.

I. Abschnitt.

A. Über Küvetten und Kapillaren.

Wenngleich die Frage nach geeigneten Küvetten mit den von der Firma Zeiß gelieferten Küvetten (siehe erste Abhandlung[4]) als gelöst zu betrachten ist, so mag es doch für manchen Experimentator erwünscht sein, einige Anhaltspunkte für die Anfertigung dieser Gefäße zu haben.

Die Küvetten bestehen aus drei Teilen, dem Objektträger, dem Mittel- oder Formstück und der Deckplatte. Alle drei Teile können durch Zurechtschneiden von 1—3 *mm* dicken Objektträgern hergestellt werden. Bei den Rundküvetten wird das Formstück mittels eines rotierenden Kupferrohres ausgeschnitten, für den Hals der Küvette benützt man kleine Karborundscheibchen, wie sie der Zahnarzt verwendet. Das Kupferrohr wird beim Schleifen reichlich mit Terpentinöl und mittelfeinem Schmirgelpulver benetzt. Bei der Herstellung der Herzküvetten wird der Objektträger ebenfalls durchbohrt und dann mit einem Karborundscheibchen entsprechend zugeschnitten; weit einfacher gestaltet sich die Arbeit, wenn man das Mittelstück (s. Fig. 1 b) zweiteilig anordnet. Für schwerflüchtige und nicht hygroskopische, z. B. wässerige Flüssigkeiten kann man die V-Küvetten verwenden, deren Mittelstück in Fig. 1 a abgebildet ist.

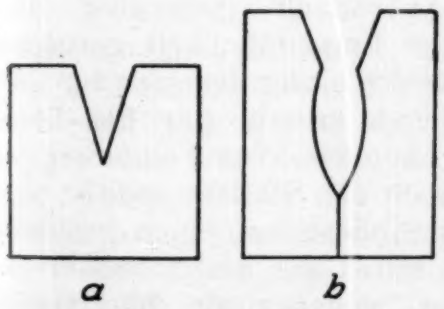


Fig. 1.

Zum Aneinanderkitten der drei Teile wurden Kanadabalsam, Kololith, Guttaperchapapier (aus der Apotheke) und Silberchlorid (Schmelzpunkt 445°) verwendet. Für Kohlenwasserstoffe gelangten auch Leimmischungen zur Anwendung[5]. Die Kittmittel wurden in dünner Schicht beiderseits auf das Formstück aufgetragen, die drei Stücke zusammengelegt und die feste und dichte Verbindung durch die dem Kittmittel entsprechende Behandlung (z. B. Erwärmen auf einem Metallblock oder im Trockenschrank) hergestellt. In vielen Fällen erweist sich ein Beschweren der zusammengelegten Teile als vorteilhaft. Bei Verwendung von Silberchlorid oder Leim ist auf Reinigung (Entfettung) der zu kittenden Glasflächen zu achten.

Von den schon erwähnten Kapillaren ist namentlich zu sagen, daß sich die Größe der Ausströmöffnung der Viskosität des betreffenden Systems anzupassen hat. Weiter unten folgen darüber nähere Angaben. Die Reinigung einer Küvette besorgt man wie die eines Spitzröhrchens[6].

---

[4] Monatsh. Chem. l. c. S. 274, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) l. c. S. 750.
[5] Vgl. z. B. Lehner, Kitte und Klebemittel, Wien und Leipzig, 1916.
[6] F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, S. 15, München 1924.

B. Zur Beobachtung der Schlieren.

1. Mit dem großen Töplerschen Apparat wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, über die erst später berichtet werden soll, da sie noch nicht abgeschlossen sind.

2. Das Schlierenmikroskop wurde schon in der ersten Mitteilung beschrieben.

3. Bezüglich der Dvořákschen Anordnung[7] (s. Fig. 2) sei ergänzend bemerkt, daß es möglich ist, bei einiger Übung positive und negative Schlieren zu unterscheiden. Letztere erscheinen innen dunkel und außen hell, erstere dagegen innen hell und an den Rändern von zwei dunklen Streifen begrenzt (Wirkung einer Sammellinse)[8].

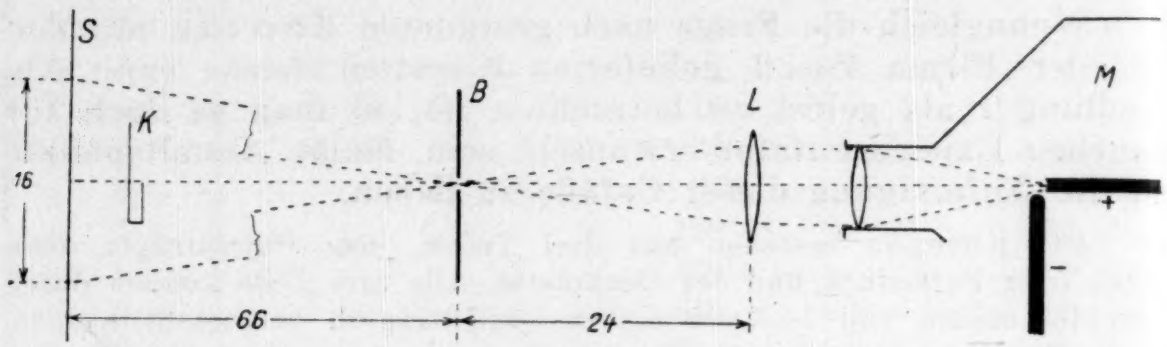


Fig. 2.

Bei der Beobachtung muß auf den Abstand der Küvette vom Schirm geachtet werden; ist jener relativ groß, so kann eine Umkehrung der Schattierung eintreten. Man wird daher das Schlierenbild immer bei recht verschiedenen Schirmabständen beobachten, d. h. die Küvette im Raum zwischen *S* und *B* hin und her bewegen.

Die Vorteile der Dvořákschen Anordnung gegenüber dem Schlierenmikroskop sind bei annähernd gleicher Empfindlichkeit geringere Anschaffungskosten und die Möglichkeit der Beobachtung des gesamten Schlierenbildes. Das Schlierenmikroskop dagegen erlaubt nur die Beobachtung eines Teiles der Erscheinung, dafür können aber Feinheiten an ihr festgestellt werden, und die Entscheidung, ob die Schliere positiv oder negativ ist, gelingt leichter. Breitet sich die Schliere auf einen größeren Raum aus, so kann es vorkommen, daß sie selbst bei hinreichender Intensität im Schlierenmikroskop unsichtbar ist, wogegen sie im Dvořák-Apparat nicht der Beobachtung entgeht (z. B. die Schliere einer Sparflamme); er kann deshalb namentlich auch zu etwaigen Vor- oder Kontrollversuchen sehr empfohlen werden.

4. Über die sehr bequeme visuelle Methode wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

C. Zur Messung der Schlierenstärke mittels des Schlierenmikroskops.

1. Ergänzend zur ersten Mitteilung sei noch folgendes bemerkt. Die Stärke einer Schliere ist zunächst durch den Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe gegeben.

---

[7] In der Figur bedeuten: *M* eine Mikrobogenlampe, *L* eine Sammellinse von 20 *cm* Brennweite, *B* ein Blech (Blende) mit einer Bohrung von etwa 2 *mm* Ø, *S* einen weißen Papierschirm, *K* die Küvette. Die Zahlen geben Entfernungen in *cm* an. Natürlich kann auch z. B. ein Projektionsapparat benutzt werden.

[8] R. Emden, Wied. Ann. *69*, 1899, S. 264 ff.

Je größer er ist, um so stärker erscheint relativ[9] die Schliere. Feine Unterschiede in der Schlierenstärke lassen sich unmittelbar nicht festhalten; größere Unterschiede dagegen erlauben eine Klassifikation etwa in „sehr starke", „starke", „zarte" und „eben wahrnehmbare" Schlieren (Grenzschlieren). Das Bestreben, für den subjektiven Eindruck, den die Schliere hervorruft, einen Erinnerungswert zu schaffen und diesen zahlenmäßig auszudrücken, anderseits einen Schluß auf die Konzentrationsdifferenz zwischen Fließ- und Standprobe mit Hilfe der Schlierenmethode zu ziehen, führte uns zu folgenden Meßverfahren, die sich zum Teil auch bewährten.

a) Die eine Möglichkeit besteht darin, die Flüssigkeit mit der fraglichen Konzentration zu einer Reihe von Testlösungen von bekannter Zusammensetzung fließen zu lassen. Die Zusammensetzung der fraglichen Lösung entspricht dann der jener Testlösung, mit der sie keine Schlieren erzeugt. Gibt z. B. ein Benzol-Toluol-Gemisch (Fließprobe) mit der Testlösung von 20% Toluol (Standprobe) eine positive, fallende Schliere, mit der Testlösung Benzol mit 10% Toluol dagegen eine aufsteigende, negative Schliere, so weiß man, daß die Zusammensetzung der fraglichen Probe dazwischen liegt. Durch geeignete Wahl der Testlösung läßt sich in kurzer Zeit die Zusammensetzung ermitteln.

b) Ein ähnliches Verfahren verwendete G. Jaeger[10]; es besteht darin, daß die fragliche Lösung so lange mit dem Lösungsmittel verdünnt wird, bis mit einer Vergleichslösung keine Schlieren mehr entstehen.

c) Der dem weiter versuchten Meßverfahren zugrunde liegende Gedanke ist das Entfernen der Blende (vertikale Kante des Tubusspaltes) von der empfindlichen Einstellung in einer auf die optische Achse senkrechten Richtung und die Messung des von der Blende zurückgelegten Weges oder einer Größe, die von ihm abhängig ist, als Maß für die Stärke der Schliere. Von den zahlreichen Möglichkeiten, mit denen die Verschlechterung der Einstellung zu erreichen ist, wurden zunächst nur zwei verwertet. Diese sind erstens die schon erwähnte Drehung des Mikroskoptubus und zweitens die Verschiebung der Schliere selbst, wobei man bei fixem Tubus die adjustierte Küvette auf dem Objekttisch mittels eines Schlittens bewegt. Es ist dabei im Prinzip gleichgültig, ob die Schliere in den Schatten hinein oder vom Schatten weg in den hellen Teil des Gesichtsfeldes rückt. Diese Meßverfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Meßbereiches und hinsichtlich der Empfindlichkeit, wobei zu bemerken ist, daß eine übertriebene Erhöhung der letzteren für unsere Zwecke nicht angestrebt wurde, da Dimension der Ausströmöffnung, Form der Schliere usw. die Meßresultate zu sehr beeinflussen. Unser Bestreben war, bei angemessener Empfindlichkeit eine Konstanthaltung derselben über einen möglichst großen Meßbereich zu erzielen. Daß hier bereits die sogenannte Me-

[9] Je nach der Wirkungsweise und Empfindlichkeit der Versuchsanordnung werden bei ein und demselben Brechungsunterschied verschieden starke Schlieren zu beobachten sein. (Eine im Schlierenmikroskop kaum sichtbare Schliere wird im großen Töpler-Apparat sehr stark wahrgenommen werden.)

[10] G. Jaeger, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1654.

thode der einfachen Messung im allgemeinen brauchbare Resultate liefert, zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 3.

Fließprobe: Benzol Standprobe: Benzol mit Toluol	Ausströmöffnung 0·145 *mm* Fließhöhe 2 *cm* [10a] Entfernung 0 bis *x* in Teilstrichen des Okularmikrometers		
98·07% Benzol + 1·93% Toluol	5	5	6
96·22% „ + 3·78% „	7	7	8
94·42% „ + 5·58% „	9	9	9
92·7 % „ + 7·3 % „	10	11	10
91·05% „ + 8·95% „	11	12	12

2. Einen wesentlich größeren Anwendungsbereich als die einfache Messung besitzt die Methode der doppelten Messung [11], die noch mit einem dritten Verfahren (von H. Alber) kombiniert werden kann. Dieses dritte Verfahren besteht darin, daß man die Schliere durch Drehen des Tubus (s. o. unter 1, c) in den Schatten wandern läßt und jene Strecke als Maß für die Schlierenstärke verwendet, welche das Bild der Kapillarspitze von seiner Nullage bis zum Verschwinden der Schliere zurücklegt. Die Tabelle 4 und die ihr zugehörenden Kurvenbilder I und II der Fig. 3 zeigen den Unterschied zwischen den Meßverfahren bei Benzol-Toluol-Mischungen.

Tabelle 4.

Die Schlierenstärke als Funktion der Konzentrationsdifferenz zwischen Fließ- und Standprobe.

Fließprobe: Benzol Standprobe: Benzol mit Toluol	I		II		
	a	*b*			
98·5% Benzol mit 1·5% Toluol	38	4	1·5	2	1·5
96 % „ + 4 % „	28	14	2	2	2
94 % „ + 6 % „	26	16	3	3	3·5
92 % „ + 8 % „	24	18	3	3	4
90 % „ + 10 % „	21,22	21,20	4	5	5
80 % „ + 20 % „	17,18	25,24	8	8	9
70 % „ + 30 % „	15	27	10	10·5	10·5
60 % „ + 40 % „	12,13	30,29	13	14	14
50 % „ + 50 % „	9,10	33,32	16	15	16
40 % „ + 60 % „	7,8	35,34	17	18	18
30 % „ + 70 % „	5	37	18	19	19
20 % „ + 80 % „	4,5	38,37	20	20	21
10 % „ + 90 % „	3	39	22	22·5	23
100 % „	1,2		23·5	24	23·5

[10a] Darunter ist die Höhe (der Flüssigkeitssäule) verstanden, die die Fließprobe im weiten Teil der Kapillare aufweist, „0 bis *x*" bezieht sich auf Fig. 11 d. I. Mitt.

[11] Monatsh. Chem. l. c. S. 280, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) l. c. S. 756.

Analoges wurde für Benzol-*p*-Xylol-Mischungen gefunden. Kolonne I der Tabelle 4 enthält die Werte der doppelten Messung, die Reihe *a* bringt das leere Intervall, *b* die sich aus dem leeren Intervall ergebenden Werte für die Schlierenstärke. Die Kolonne II bringt die Resultate der zuletzt geschilderten Methode, die wir die „Schattenmethode" nennen, weil die Schliere durch Drehen des Tubus in den Schatten [12] gerückt wird.

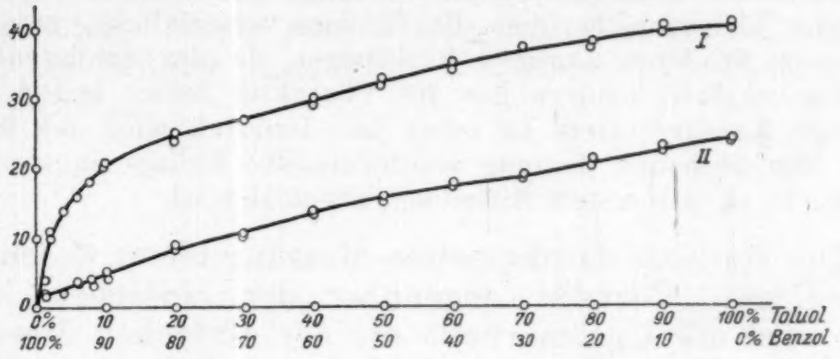


Fig. 3.

Auf der Ordinate sind die Schlierenstärken aufgetragen; der Kurve I der Fig. 3 liegt die Reihe I *b* der Tabelle 4 zugrunde, der Kurve II die Kolonne II dieser Tabelle.

3. Um in einer Meßreihe vergleichbare und reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist es natürlich geboten, daß man jedesmal von derselben Nullstellung ausgehe. Bei Verwendung eines Okularmikrometers mit 50 Teilstrichen (= 5 *mm*; Kompensationsokular 6 von Zeiß) schnitt bei unserem Apparat der „zweite" rechte Schatten den Teilstrich 50 des Mikrometers, wenn wir den unscharfen Rand des „ersten" Schattens auf den Teilstrich 0 einstellten. Diese Stellung verwendeten wir als Nullage. (Ihre Wahl war also von der Länge des Okularmikrometers abhängig und insofern willkürlich, als man die Schatten ebensogut auf andere Teilstriche des Mikrometers hätte einstellen können.) Auf die bei der Messung erhaltenen Zahlen ist ferner das leere Intervall der Schliere Null [13] von Einfluß. Dieses leere Intervall ist, wie schon erwähnt wurde, eine Apparatkonstante und kann durch Verändern der Weite des Tubusspaltes und eventuell in geringerem Maße durch Verändern der Entfernung Objektiv—Tubusspalt variiert werden. Mit der Änderung des leeren Intervalls wird auch die Entfernung der beiden Schatten in der Nullstellung eine andere. Nach der Einstellung der Nullage des Tubus wird die adjustierte Küvette auf dem Objekttisch so verschoben, daß die Kapillarspitze bzw. deren linker Rand zugleich mit dem Rand des linken unscharfen Schattens den Teilstrich Null der Skala deckt. Unsere gewählte Nullstellung bedingt, daß der linke Rand der Kapillare etwa bei Teil-

[12] Gemeint ist Schatten α von Fig. 8, S. 279, der I. Mitteilung.

[13] Monatsh. Chem *50*, S. 281, Fig. 11, und S. 282, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, S. 757, Fig. 11, und 758. Das leere Intervall der Schliere Null ist bekanntlich jene Strecke, welche die Kapillarspitze zurücklegt, wenn man sie von der Nullstellung aus durch Drehen des Tubus ins helle Feld und weiter bis zur zweiten „empfindlichen Einstellung" wandern läßt, bei welcher der linke Rand der Kapillare mit dem unscharfen Schatten, der von rechts kommt, zusammenfällt.

strich 42 (um beim obigen Beispiel zu bleiben) mit dem ersten unscharfen Schatten, der beim Drehen des Tubus im Sinne des Uhrzeigers von rechts kommt, zusammenfällt[14]. Stellt man durch Zurückdrehen des Tubus wieder auf Null, bringt durch Auspressen der Luftblase die Fließprobe zum Austreten und dreht den Tubus, bis die Schliere nicht mehr oder nur mehr deren Kontur[15] sichtbar ist, sagen wir bei Teilstrich 9, so wird die Schliere beim Weiterdrehen des Tubus etwa beim Teilstrich 31 wieder sichtbar werden. Das leere Intervall wäre demnach 31 minus 9, das ist 22. Subtrahiert man diese Zahl noch von 42, dem leeren Intervall der Schliere Null, so erhält man 20 als Maß für die Schlierenstärke. Bei schwachen Schlieren läßt sich der Teilstrich, bei dem die Schliere verschwindet, gut ermitteln, bei stärkeren Schlieren dagegen schwieriger, da das Schlierenbild nicht mehr völlig verblaßt, sondern nur den Charakter derart ändert, daß eine beiderseitige Kontur[15] stets zu sehen ist. Dadurch wird der Meßbereich begrenzt. Der doppelten Messung wurde dieselbe Nullage zugrunde gelegt, die in Fig. 11, I, der ersten Mitteilung abgebildet ist.

4. Die Methode der doppelten Messung bietet wesentlich die folgenden zwei Vorteile gegenüber der einfachen Messung: Erstens wird die Unsicherheit, die der einfachen Messung anhaftet (1 bis 2 Teilstriche), und die bei nicht sehr exakter Einstellung auf die Nullage noch weiter erhöht werden kann, bei der doppelten Messung vermindert, weil Fehlerkompensation durch Subtraktion von der korrespondierenden zweiten Ablesung eintritt, und zweitens macht die doppelte Messung auch das Messen n i c h t lotrecht ausströmender Schlieren möglich, während die einfache Meßmethode in diesem Falle versagt. Folgende drei Versuche veranschaulichen dies:

Tabelle 5.

Fließprobe: Benzol mit 2% Thiophen; Standprobe: Benzol.

I	II	III	IV	
8	30	22	20	1. Versuch
11	33	22	20	2. „
9	31	22	20	3. „

Die Zahlen in der Vertikalreihe I zeigen die Resultate der einfachen Messung, d. h. die Zahlen geben jenen Teilstrich des Okularmikrometers an, bei dem die Schliere verschwindet. Die Resultate sind infolge des schiefen Ausströmens der Schliere, wie man erkennt, fast unbrauchbar. Die Zahlen der Vertikalreihe II geben den Teilstrich an, bei dem die Schliere wieder erscheint. Durch Subtraktion erhält man die Zahlen der Vertikalreihe III, sie entsprechen dem leeren Intervall der Schliere. In der IV. Vertikalreihe endlich finden wir die Schlierenstärken, die sich aus dem nach der Methode der doppelten Messung ermittelten leeren Intervall durch Subtraktion von 42 ergeben.

Handelt es sich um die Messung stärkerer Schlieren, so wird man

[14] Diese Stellung des Apparates entspricht der zweiten empfindlichen Einstellung, die erste ist die Nullstellung.

[15] Fußnote 17, S. 281 der I. Mitteilung.

mit Vorteil zur schon skizzierten Schattenmethode greifen. Die Nullstellung wird man so wählen, daß der Weg, den die Schliere im unscharfen „ersten" Schatten zurücklegt, hinreichend lang ist. Man wird z. B. jene Stellung als Nullstellung verwenden, bei der der Rand der Kapillare mit dem unscharfen Schattenrand den Teilstrich 25 der Skala des oben erwähnten Okulars 6 deckt.

5. Da die Meßbarkeit einer Schliere eine definierte Form derselben voraussetzt (bei fallenden Schlieren ist sie annähernd zylindrisch), stößt das Messen aufsteigender Schlieren auf Schwierigkeiten. Kann man Fließ- und Standprobe nicht vertauschen, so benützt man eine Kapillare mit U-förmig umgebogener Spitze.

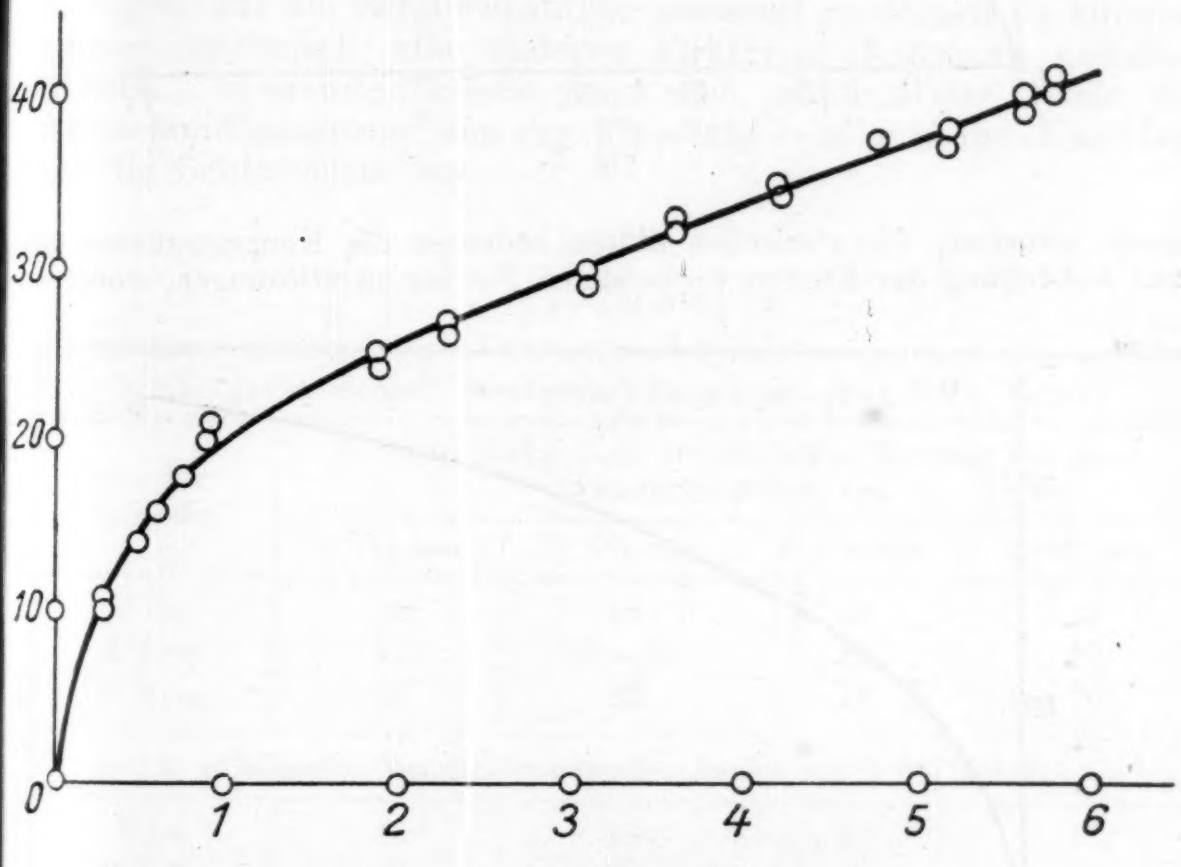


Fig. 4.

6. Die Fig. 4 zeigt die Schlierenstärke, gemessen nach der „doppelten Messung", als Funktion der Brechungsindizes-Differenz zwischen Fließ- und Standprobe, bei Benzol-Toluol-Mischungen.

Auf der Ordinate sind die Schlierenstärken aufgetragen. Die Zahlen auf der Abszisse bedeuten Δn in der 3. Dezimale ($0{\cdot}00\,a$). Analoges wurde auch für Benzol-*p*-Xylol gefunden.

Verwendet man verschiedene Okulare, so ergibt die Schlierenstärke, als Funktion der Konzentration für Salzlösungen dargestellt, die in Fig. 5 und 6 gezeichneten Kurven. Die Werte der Fig. 5 wurden bei Verwendung eines Huygens-Okulars 2 mit einem Mikrometer von 100 Teilstrichen ($= 10\,mm$), die der Fig. 6 bei Verwendung eines Huygens-Okulars 3 mit einem Mikrometer von 50 Teilstrichen ($= 5\,mm$) erhalten.

Als Ordinaten sind wieder die Schlierenstärken aufgetragen, als Abszissen die Konzentrationen der Fließproben, die zu Wasser als Stand-

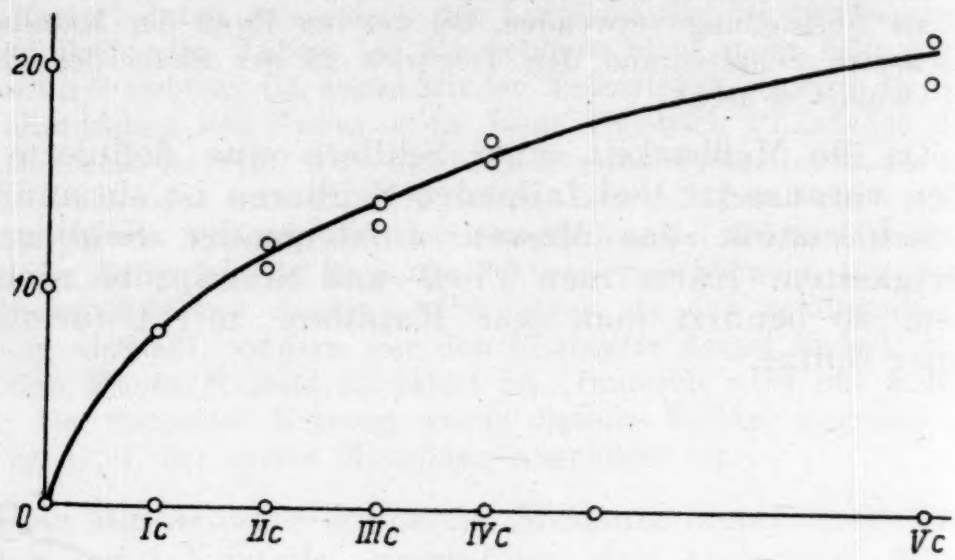


Fig. 5.

probe strömten. Die römischen Ziffern bedeuten die Konzentrationen der zur Aufstellung der Kurven verwendeten Natriumnitratlösungen, wobei be-

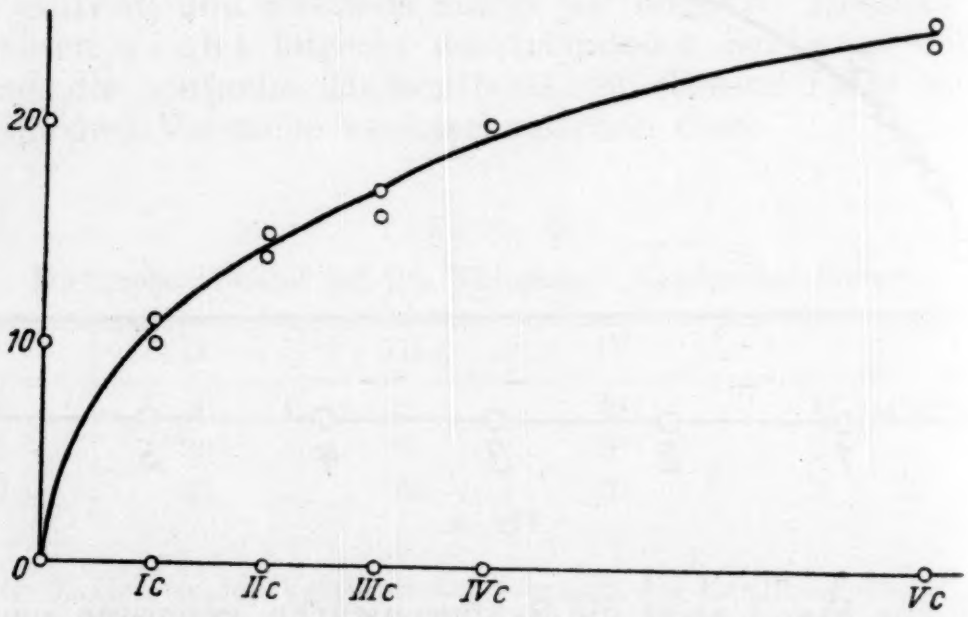


Fig. 6.

merkt sei, daß die Lösung I c in Fig. 5 gleich Lösung I c in Fig. 6 ist usw. Die Lösung V *c* enthält 1·6% Natriumnitrat mit einem $n_D^{20} = 1{\cdot}3350$, die Lösung IV *c* ist 0·8%ig usw.

D. Einfluß der Weite der Ausströmöffnung auf die Schlieren und Wahl der richtigen Kapillaren.

1. Das Resultat einer Schlierenmessung hängt natürlich nicht nur vom Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe ab, sondern innerhalb gewisser Grenzen auch von

der Größe der Ausströmöffnung der Kapillare, von der Form der Schliere und von der Einströmgeschwindigkeit der Fließprobe. Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß sich die Weite der Ausströmspitze in erster Linie nach der Viskosität der Flüssigkeit zu richten hat. Ist die Ausströmspitze zu groß, so können falsche Schlieren auftreten. Auch sind größere Ausströmöffnungen deshalb unvorteilhaft, weil das Einströmen der Fließprobe zu schnell erfolgt. Eine zu kleine Ausströmöffnung hingegen beeinträchtigt die Empfindlichkeit. Außer der Größe der Ausströmöffnung ist noch die Flüssigkeitshöhe in der Kapillare und unterhalb gewisser Grenzen (Einfluß der Kapillaritätserscheinungen) auch der Durchmesser des oberen Teiles der Kapillare in Betracht zu ziehen. Um den Einfluß eines dieser Faktoren auf die Schlierenstärke messend verfolgen zu können, müssen natürlich alle anderen Faktoren konstant gehalten werden. Folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Größe der Ausströmöffnung und den der Flüssigkeitshöhe in der Kapillare auf die Schlierenstärke.

Tabelle 6.

Höhe der Fließprobe	Schlierenstärke nach der doppelten Messung bei einer Ausströmöffnung von			
	0·174 *mm*	0·145 *mm*	0·116 *mm*	0·087 *mm*
1. Fließprobe: Benzol; Standprobe: Benzol mit etwa 8·9% Toluol†				
5 *cm*	20*	24	23	18
2·5 *cm*	22*	22–23	21	17
0·5 *cm*	23	22	18	16
2. Fließprobe: Benzol; Standprobe: Benzol mit 5·6% Toluol†				
5 *cm*	16*	19	18	15
2·5 *cm*	20	18	17	12
0·5 *cm*	20	17	16	12
3. Fließprobe: Benzol; Standprobe: Benzol mit etwa 1·9% Toluol†				
5 *cm*	12	12	12	7
2·5 *cm*	11, 12	12	10, 10, 5	7
0·5 *cm*	12	11	8	7

† Über die Bedeutung der Prozentzahlen siehe Bemerkung zu Tabelle 8

Mit der Zunahme der Flüssigkeitshöhe und mit der Weite der Ausströmöffnung der Kapillaren steigt, wie die Versuche zeigen, die Schlierenintensität nicht unbegrenzt. — Die mit Sternchen markierten Zahlen sind entgegen den Erwartungen

niedriger als die benachbarten. Über diese Erscheinungen wird unter „falsche Schlieren“ später berichtet werden [16].

2. Eine brauchbare Kapillare muß so beschaffen sein, daß falsche Schlieren nicht auftreten können, die Ausströmgeschwindigkeit aber hinreicht, ein Δn von 0·0001 deutlich anzuzeigen. Will man zwecks eingehender Beobachtung der Erscheinung ein zu rasches Ausfließen der Probe vermeiden, so kann man dies durch Wahl einer kleineren Ausströmöffnung erreichen, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit. Natürlich hält man eine Reihe von Kapillaren mit gemessenen, verschieden großen Ausströmspitzen [17] vorrätig.

Die Wahl der richtigen Kapillare erfolgt empirisch in der Art, daß man ein und dieselbe Lösung, für die man die geeignete Kapillare sucht, sowohl in die Küvette füllt wie auch als Fließprobe verwendet. Die Kapillare wird bis zu einer Höhe von etwa 5 *cm*, die feine Spitze nicht eingerechnet, gefüllt und das Zusammenfließen veranlaßt. Tritt hiebei keine falsche Schliere auf, so wiederholt man den Versuch mit der nächst weiteren Kapillare usw., bis die ersten falschen Schlieren auftreten. Die nächst niedrigere Kapillare (Durchmesser um 0·02 bis 0·05 *mm* kleiner) wird bei einer Flüssigkeitshöhe von 2 *cm* zu den Messungen verwendet. In vielen Fällen wird man überhaupt keine falschen Schlieren beobachten.

Handelt es sich nicht um quantitative Versuche oder legt man keinen Wert auf größtmögliche Empfindlichkeit, dann kann man rascher zum Ziele kommen, wenn man aus der vertikal gehaltenen, 5 bis 7 *cm* hoch mit der Flüssigkeit gefüllten Kapillare die Fließprobe frei austreten läßt; es sollen höchstens ein bis zwei Tropfen in etwa 20 Sekunden ausfließen.

II. Abschnitt.

Untersuchung von binären Systemen und Feststellung von Verunreinigungen in flüssigen (organischen) Stoffen.

A. Allgemeines.

1. Der Brechungsexponent, welcher bekanntlich ein sehr präzises Charakteristikum für einen Stoff darstellt, kann durch

---

[16] Indem man die eine Probe fließen läßt, während sich die andere in Ruhe befindet, bringt man eine Asymmetrie in das System, denn die fließende Probe ist als energiereicher mit der stehenden als energieärmer nicht strenge vergleichbar. Wir haben in der bisherigen Versuchstechnik diesen Übelstand mit in Kauf genommen, weil sich die experimentelle Behandlung des Gebietes auf diese Weise am einfachsten durchführen ließ, und weil sich die Fehler, die durch diese Asymmetrie verschuldet werden, durch Wahl entsprechender Versuchsbedingungen ausschalten haben lassen. (Prüfung durch Vertauschen von Fließ- und Standprobe.) Es ist anzunehmen, daß jene Fälle, in denen falsche Schlieren beobachtet worden sind, auf diese Asymmetrie zurückzuführen sein dürften. Auch sind schon Versuche im Gang, bei denen wir den gedachten Übelstand ausschalten werden; wie weit sich diese Art von Versuchen auf kleine Substanzmengen anwenden lassen wird, ist derzeit noch nicht entschieden.

[17] Die Kapillaren wurden in vertikaler Stellung im Mikroskop ausgemessen. Zum Festhalten der Kapillaren verwenden wir die federnde Zange, welche im Mikrochem. Praktikum, S. 96, erwähnt wird.

einfache refraktometrische oder interferometrische Messung ermittelt werden. Verfolgt man aber die Literaturangaben über den Brechungsexponenten, z. B. von Benzol, so zeigen sich Unstimmigkeiten bei den Angaben der einzelnen Autoren.

Tabelle 7.

Benzol n_D^{20}	
Knops (Liebigs Ann. *248*, 1888, S. 206)	1·50111
Weegmann (Z. physikal. Chem. *2*, 1888, S. 216)	1·50144
Mitsukuri u. Nakatsuchi (Chem. Centr. 1926, II, S. 545) .	1·50153
Pawlow (Chem. Centr. 1927, II, S. 1126)	1·5010

Ähnliche Differenzen findet man auch bei anderen Stoffen, z. B. bei Toluol [18] usw.

Diese Differenzen dürften weniger auf ungenaue Messung als vielmehr auf den nicht gleichen Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen zurückzuführen sein.

2. Da Stoffe (bzw. Stoffgemische) von ungleichem Brechungsindex u. a. beim Zusammenfließen Schlieren geben, bestand die erste Aufgabe immer darin, die geringsten Mengen eines Nebenstoffes *B* (der Verunreinigung von *A*) zu ermitteln, die eben wahrnehmbare Schlieren erzeugen, wenn z. B. $A + B$ zu *A* fließt. Die zu einer solchen Schlierenbildung erforderliche Menge der Verunreinigung wird um so geringer sein, je größer der Brechungsunterschied zwischen den beiden Stoffen *A* und *B* ist, und im übrigen durch den Verlauf der Brechungsindexkurve des betreffenden Flüssigkeitssystems bestimmt werden. An den Reinheitsgrad der zu diesen und den folgenden Destillations- und Ausfrierversuchen verwendeten Stoffe wurden ziemlich große Anforderungen gestellt.

Die im Handel erhältlichen Produkte entsprachen in dieser Hinsicht vielfach nicht, sie wurden daher durch sorgfältige Fraktionierung, wo diese versagte durch Ausfrieren oder chemisch nach bekannten Vorschriften gereinigt, wobei der Reinigungsverlauf bereits mit der Schlierenmethode kontrolliert wurde; sie erwies sich als empfindlicher und vor allem einfacher als andere Kontrollmethoden. Der Gang eines Versuches war kurz folgender.

Entsprechend dem Brechungsunterschied der beiden Flüssigkeiten stellte man zunächst eine z. B. 1%ige Lösung von *B* in *A* her, so daß man, nach der Mischungsregel berechnet, noch hinreichend starke Schlieren erwarten konnte, wenn man diese Lösung zu reinem *A* fließen ließ. Traten sie auf, so wiederholte man in gleicher Weise den Versuch mit einer 0·8%-, 0·5%igen Lösung usw. und markierte jene Lösung als Grenze, bei der eben noch deutliche Schlieren auftraten.

[18] Landoldt-Börnstein, Tabellen 1924, Mitsukuri, Chem. Centr. 1926, II, S. 545.

Die folgende Übersicht zeigt die bei den einzelnen Systemen gefundenen Grenzzahlen und die Ausmaße der verwendeten Kapillaren.

Tabelle 8.

Grenzschlieren geben:			Durchmesser der Ausströmspitze
Benzol + 1% bis 1·5% Toluol*	gegen	Benzol	0·145 *mm*[1]
Toluol + 2% Benzol	„	Toluol	0·145 „
Benzol + 0·3% Thiophen . . .	„	Benzol	0·145 „
Thiophen + 0·3% Benzol . . .	„	Thiophen	0·145 „
Benzol + 0·25% *p*-Xylol . . .	„	Benzol	0·145 „
p-Xylol + 2% Benzol	„	*p*-Xylol	0·145 „
p-Xylol + 15% *m*-Xylol	„	*p*-Xylol	0·145 „
m-Xylol + 15% *p*-Xylol	„	*m*-Xylol	0·145 „
p-Xylol + 25% Äthylbenzol . .	„	*p*-Xylol	0·145 „
Äthylbenzol + 25% *p*-Xylol . .	„	Äthylbenzol	0·145 „
m-Xylol + 10% Äthylbenzol . .	„	*m*-Xylol	0·145 „
Äthylbenzol + 15% *m*-Xylol . .	„	Äthylbenzol	0·145 „
Methylalkohol + 0·25% Azeton	„	Methylalkohol	0·145 „[2]
Azeton + 2% Methylalkohol . .	„	Azeton	0·05—0·09 *mm*
Äthylidenchlorid + 0·1% Äthylenchlorid	gegen	Äthylidenchlorid[3]	0·14 *mm*
Äthylenbromid + 0·2% Äthylidenchlorid	gegen	Äthylenbromid	0·20 *mm*
Chloroform + 0·5% Tetrachlorkohlenstoff	gegen	Chloroform	0·16 *mm*
Tetrachlorkohlenstoff + 0·5% Chloroform	gegen	Tetrachlorkohlenstoff	0·16 *mm*
Wasser + 0·06% Glyzerin	gegen	Wasser	0·13 *mm*[4]

[1] Beobachter: Rašin.
[2] „ Schally.
[3] „ Häusler.
[4] „ Alber.

3. Da sich die Brechungsexponenten dieser Gemische gewöhnlich nicht nach der Mischungsregel ändern, der Zusammenhang mit den Resultaten der Schlierenmethode aber doch dargetan werden sollte, wurden die Brechungsquotienten der Gemische für jene Systeme, für die in der Literatur keine entsprechenden Angaben gefunden werden konnten, mittels eines Abbeschen Refraktometers mit heizbaren Prismen bestimmt. Die hier gefundenen Zusammenhänge und die daraus gezogenen Folgerungen, die wesentlich für alle untersuchten Systeme gelten, sollen am Beispiel Benzol-Toluol erläutert werden. Die Kurve verläuft konvex zur Abszisse. Siehe Fig. 7. Bei Systemen, in denen die Kurve konkav zur Abszisse verläuft, z. B. Methylalkohol-Azeton, gilt Analoges.

Das Maximum der Abweichung von der Geraden $\overline{M\,N}$, die n_D^{20} Toluol mit n_D^{20} Benzol verbindet und den nach der Mischungsregel errechneten Werten entspricht, liegt bei etwa

* Hier und in allen folgenden Tabellen beziehen sich die Prozentangaben auf 100 Teile des Gemisches.

60 bis 70% Toluol, dem Gebiet, in dem ein Maximum an Volumvermehrung anzunehmen ist. Es liegt in der Natur der Sache, daß dort, wo die Kurve steil zur Abszisse verläuft, kleinere Mengen von Verunreinigungen entdeckt werden können, als dort, wo die Kurve flach verläuft.

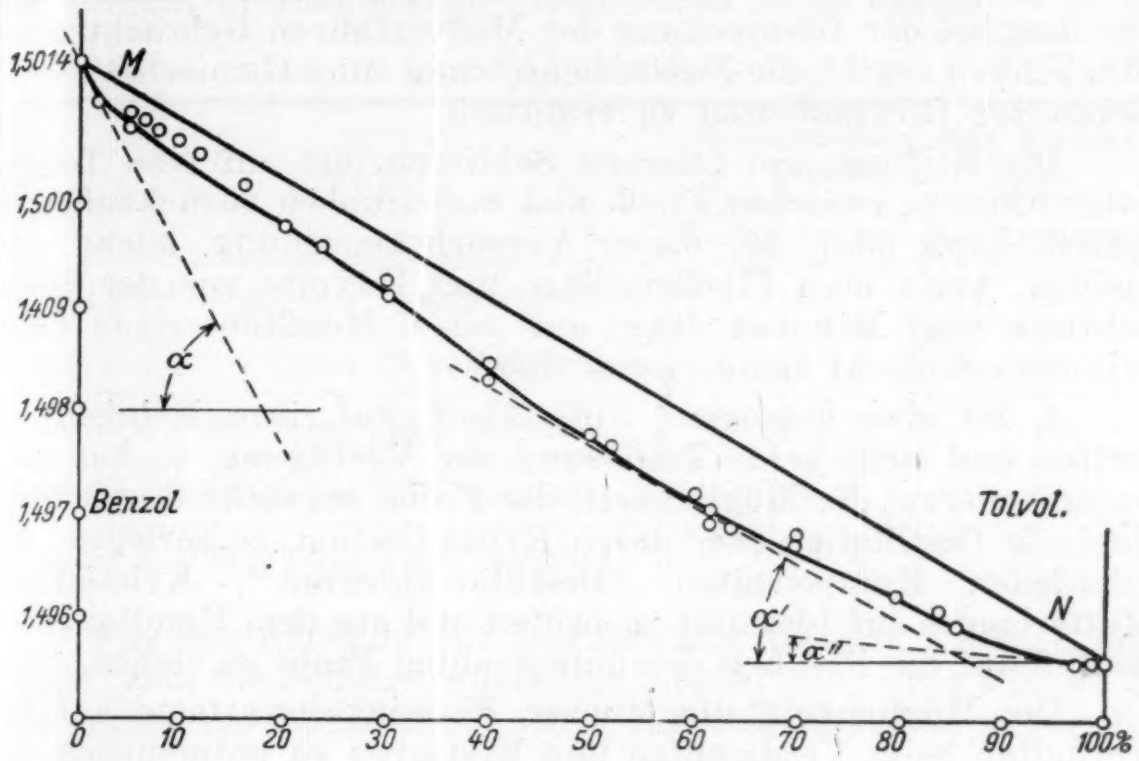


Fig. 7.

Wir glauben, daß es nicht notwendig ist, die weiteren Konsequenzen, die sich bei der Betrachtung der Brechungsindexkurve und der Schlierenmethode als Differenzmethode in einfacher Weise ergeben, besonders diskutieren zu müssen, sondern beschränken uns auf folgende Angaben:

a) Die Empfindlichkeit des Schlierenmikroskops bestimmten wir in Anlehnung an die Mischungsregel bei den verschiedenen Systemen in jenen Konzentrationsbereichen, in denen die Tangente an die Brechungsindexkurven annähernd parallel der Verbindungsgeraden von n_D^{20} für Stoff A und n_D^{20} für Stoff B verläuft.

Eine Mischung von A und B der Konzentration C_1 wurde zu einer Mischung von A und B der Zusammensetzung C_2 fließen gelassen. Lösung C_1 und Lösung C_2 wurden aus A und B hergestellt und ihre Zusammensetzung war bekannt. Lieferten die Lösungen C_1 und C_2 beim Zusammenfließen Grenzschlieren, so gab der nach der Mischungsregel aus C_1 und C_2 errechenbare Brechungsunterschied zwischen beiden die Empfindlichkeit des Schlierenapparates, wenn C_1 und C_2 im geforderten Bereich lagen.

Für alle untersuchten Systeme ergab sich auf diese Weise ein übereinstimmender Wert der Empfindlichkeit.

b) Weiters zeigen diese Versuche, daß die Angaben des

Schlierenapparates hier mit den Refraktometerangaben symbat gehen. Die Bestimmung der Grenzschlieren und das Messen von Schlieren, die beim Zusammenfließen von Gemischen bekannter Zusammensetzung erhalten werden, gibt somit einen Hinweis auf den Verlauf einer Refraktometerkurve. Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß sich daraus und aus dem bei der Besprechung der Meßverfahren Gebrachten die Möglichkeit ergibt, die Zusammensetzung eines Gemisches zweier bekannter Komponenten zu ermitteln.

Die Bildung von falschen Schlieren, die auf eine Temperaturdifferenz zwischen Fließ- und Standproben zurückzuführen wären, kann man bei dieser Versuchsanordnung leicht vermeiden, wenn man Fließkapillare und Küvette vor der Beobachtung fünf Minuten lang auf einer Metallunterlage (Aluminiumwellblech) temperieren läßt.

4. Ist eine homogene Flüssigkeit auf ihre Reinheit zu prüfen und steht keine Testlösung zur Verfügung, so hat man unter anderem die Möglichkeit, die Probe entweder durch fraktionierte Destillation oder durch Kristallisation zu zerlegen, die erhaltenen Komponenten (Destillat-Phlegma[19], Kristallisat-Mutterlauge) auf Identität zu prüfen und aus dem Resultat einen Schluß auf die Reinheit der untersuchten Probe zu ziehen.

Die Möglichkeit, die binären Flüssigkeitssysteme auf ihr Verhalten beim Verdampfen und Erstarren zu untersuchen, besteht aus den oben dargelegten Gründen; welche besonderen Vorteile hier durch Anwendung der Schlierenmethode erwachsen, werden wir später zeigen.

B. Destillation und Schlierenmethode.

1. In rein qualitativer Hinsicht kommen zuerst die folgenden zwei Fälle in Betracht:

a) Ständige, einfache und rasche Kontrolle des Destillationsvorganges. Etwa ein bis zwei Tropfen des fortwährend aus dem Liebigschen Kühler fließenden Destillates werden in eine Küvette gebracht und der nächste oder übernächste, eventuell erst der 10. oder 20. Tropfen wird in eine Kapillare gesaugt. Je nach der Reinheit der destillierenden Substanz wird schon der nächste oder erst ein später folgender Tropfen gegen die früher in die Küvette gebrachten (nach dem Temperaturausgleich) eine Schliere geben. Vollkommen reine Stoffe, die ein einheitliches Destillat liefern, geben dabei natürlich keine Schlieren. Bei im Handel erhältlichen Äthylenchlorid und Bromoform, die über einem Hempelaufsatz destilliert wurden, erwies sich diese Kontrolle empfindlicher als die mittels des Fraktionierthermometers.

---

[19] Wir benützen die bequeme Bezeichnung „Phlegma“ für den im Destillationskölbchen zurückbleibenden Teil der fraktionierten Probe, u. zw. auch dann, wenn er nur um ein geringes schwerer flüchtig ist als das Destillat.

b) Die Destillation mit geringen Flüssigkeitsmengen, wobei das Destillat z. B. als Standprobe, das Phlegma als Fließprobe bzw. umgekehrt dienten, erfolgte in Apparaten, wie sie die Fig. 8 zeigt. Die Verwendung einer mit Porzellanschrot beschickten Kolonne ist oft zweckmäßig, doch nicht in allen Fällen erforderlich. Siehe dazu:

Tabelle 9.

Probe	Schlierenstärke, dopp. Messung: Destillat zu Phlegma	
	Kleiner Apparat	Kolonnenapparat
Benzol + 8·95% Toluol[20] (ca. 20% Destillat)	15	20
Benzol + 7·3% Toluol (20% Destillat) . . .	12	19
Benzol + 5·6% Toluol (10% Destillat) . . .	11	15
Benzol + 3·8% Toluol (10% Destillat) . . .	10	12
Benzol + 1·93% Toluol (10% Destillat) . .	8	10, 11

Für das Arbeiten mit dem kleinen Apparat I, Fig. 8, sind, wenn man die Schliere außerdem messen will, etwa 0·1 cm^3, für die größeren Apparate II und III mit Kolonne unter den

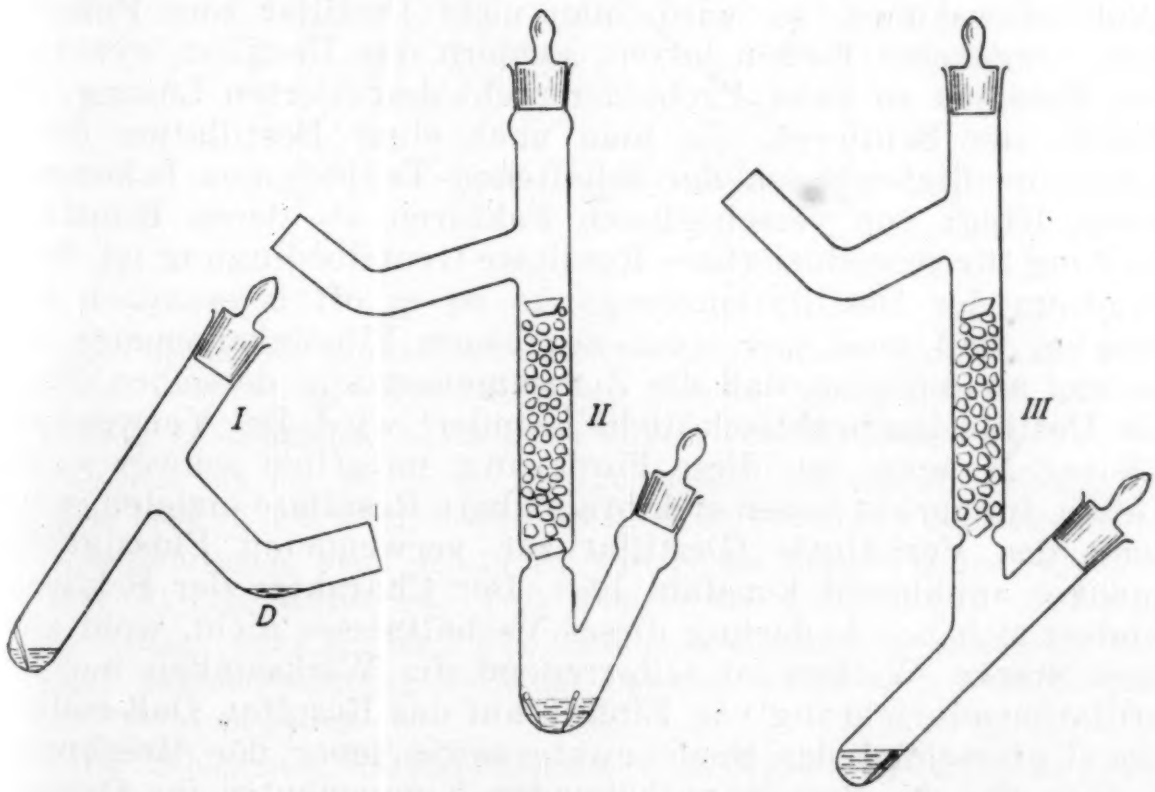


Fig. 8.

gleichen Bedingungen etwa 0·1 bis 0·3 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit nötig.

[20] Vergleiche die Bemerkung zu Tabelle 8.

Mit Hilfe der aus Fig. 9 ersichtlichen Kapillarpipettchen wird der Destillationsapparat beschickt; um das Stoßen zu verhindern, werden noch einige „Siedekapillaren“ dazugegeben[21]. Das Erhitzen erfolgt je nach dem Siedepunkt der Flüssigkeit über dem Mikroflämmchen oder auf dem Wasserbad. Will man das Destillat z. B. als Fließprobe verwenden, so kann man es gleich in die Fließkapillare aufsaugen, oder, wenn man Veränderung beim Abkühlen durch partielles Verdampfen befürchtet, rasch in eine Kapillare einschmelzen. Erst nach erfolgter Abkühlung saugt man dann die Lösung in die Fließkapillare. Das gleiche kann mit dem Phlegma geschehen, welches mittels eines Kapillarpipettchens in die Küvette übergefüllt wird.



Fig. 9.

Die Öffnung der Vorlage kann während der Destillation mit einem Bäuschchen entfetteter Watte, mit einem $CaCl_2$- oder Kalkröhrchen verschlossen werden.

2. Handelt es sich nicht um rein qualitative, sondern um annähernd quantitative Versuche, z. B. um Ermittlung einer Destillationskurve, so wird man nicht Destillat zum Phlegma bzw. umgekehrt fließen lassen, sondern das Destillat, eventuell das Phlegma zu einer Probe der nicht destillierten Lösung. Die Stärke der Schlieren, die man nach einer Destillation durch Zusammenfließenlassen der erhaltenen Teillösungen bekommen kann, hängt von verschiedenen Faktoren ab, deren Konstanthaltung für reproduzierbare Resultate Grundbedingung ist. Beim Studium der Destillationsvorgänge ist es oft bekanntlich notwendig, daß man von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge nur so viel abdestilliert, daß die Zusammensetzung derselben durch die Destillation praktisch nicht geändert wird. Bei Verwendung kleiner Mengen ist diese Forderung natürlich schwer zu erfüllen. Immerhin lassen sich brauchbare Resultate erzielen, wenn man das Verhältnis (Destillat zur verwendeten Flüssigkeitsmenge) annähernd konstant hält. Der Charakter der Schlieren ändert sich bei Änderung dieses Verhältnisses nicht, wohl aber ihre Stärke. Weiters ist selbstredend die Wirksamkeit der Destillationseinrichtung von Einfluß auf das Resultat. Daß endlich der Unterschied der Siedepunkte sowie jener der Brechungsindizes der das System aufbauenden Komponenten ins Gewicht fällt, braucht nicht hervorgehoben zu werden. Die Zusammenhänge zwischen Schlierenstärke und Destillatmenge können mit Hilfe der schematischen Zeichnung, Fig. 10, klargelegt werden.

---

[21] Unsere Siedekapillaren sind ½ bis 1 *cm* lang, am oberen Ende zugeschmolzen, unten fein ausgezogen. Äußerer Durchmesser etwa 1 *mm*.

Die Kurve $K_p K'_p$ stellt die Siedepunkte des Systems $(100—n)\%$ $A + n\%$ B dar. Der Teil des Diagrammes unterhalb der Konzentrationsachse 0% B bis 100% B gibt die jeweiligen Mengen Destillat und Phlegma an in der Weise, daß der schraffierte Teil dem Destillat, der nicht schraffierte

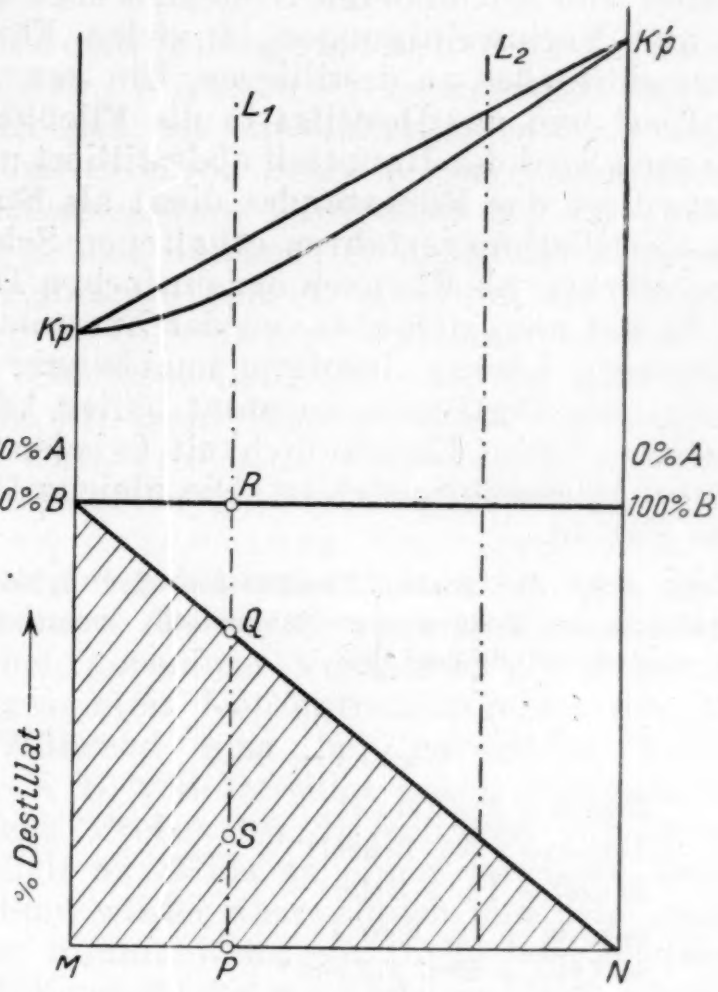


Fig. 10.

Teil dem Phlegma entspräche. Bei einer idealen Trennung (die man auf dem Wege der Destillation selbstverständlich niemals erreichen kann) müßte die Lösung L_1 beispielsweise in das Destillat von der Menge $\overline{PQ}$ und in das Phlegma von der Menge $\overline{QR}$ zerlegt werden. Um also die Lösung L_1 möglichst ideal in ihre Komponenten zu zerlegen, sollte man die Destillation dann unterbrechen, wenn sich in der Vorlage die Menge $\overline{PQ}$ des Destillats angesammelt hat. Würde man z. B. weniger abdestillieren, als die Überlegung verlangt, etwa nur bis $\overline{PS}$, so hätte zwar das Destillat annähernd die verlangte Zusammensetzung, doch das Phlegma würde noch beträchtliche Mengen von A enthalten.

Die Schlieren Destillat-Phlegma sind daher im zweiten Falle schwächer als im ersten, wo mehr abdestilliert wurde. Umgekehrt liegt die Sache bei einer Mischung L_2, bei der man die stärksten Schlieren erhält, wenn man nur wenig abdestilliert. Könnte man bei den verschiedenen Gemischen eines binären Systems die Destillation stets so führen, daß man der idealen Trennung möglichst nahekommt (Variation der Destillatmenge), dann könnte man wohl bei allen Gemischen eines Systems ziemlich gleich starke Schlieren erhalten.

3. Unterbrochene Destillation. a) Um also bei Reinheitsprüfungen möglichste Empfindlichkeit zu erreichen, soll man die Menge des Destillates der vermuteten Zusammensetzung der zu fraktionierenden Lösung anpassen. Systematische Versuche mit einer Mischung von Chloroform und 1% Tetrachlorkohlenstoff und mit anderen Systemen ergaben, daß es zur Auffindung von Verunreinigungen in vielen Fällen angezeigt ist, z. B. folgendermaßen zu destillieren. Ein ganz geringer Teil wird abdestilliert und das Destillat in die Fließkapillare aufgenommen, hernach wird der Hauptteil abdestilliert und verworfen, erst der letzte Rest des Rückstandes dient als Standprobe. Die nach diesem Destillationsverfahren erhaltenen Schlieren sind in vielen Fällen stärker als die nach der einfachen Destillation beobachteten. So hat man sich also von der Zusammensetzung der zu fraktionierenden Lösung insofern unabhängig gemacht, als man die Menge des Destillates konstant halten kann und trotzdem die besterreichbare Empfindlichkeit (wieder im Sinne der Reinheitsprüfung) gewährleistet ist. Die gleiche Überlegung ergibt sich aus Fig. 10.

Tabelle 10 zeigt die mittels Destillation und Schlierenbeobachtung eben noch auffindbaren Mengen der Nebenstoffe, wenn man Destillat zu Phlegma bzw. umgekehrt fließen läßt.

Tabelle 10.

Benzol + 2% Toluol[1]	
Toluol + 1·5% Benzol[1]	
Benzol + 1% *p*-Xylol[1]	
p-Xylol + 1% Benzol[1]	
m-Xylol + 50% *p*-Xylol[1]	
p-Xylol + 50% *m*-Xylol[1]	
Benzol + 1% Thiophen[1]	
Thiophen + 1% Benzol[1]	
Äthylenbromid + 0·1% Äthylidenchlorid[2]	
Tetrachlorkohlenstoff + 0·25% Chloroform[2]	
Äthylidenchlorid + 0·1% Äthylenchlorid[2]	
Äthylenbromid + 0·01% Äthylenchlorid[2]	
Etwa 1% Azeton in Methylalkohol[3]	
15—16% Methylalkohol in Azeton[3]	

[1] Beobachter: Rašin.
[2] „ Häusler.
[3] „ Schally.

b) Eine kleine Abänderung des eben besprochenen Destillationsverfahrens, die bei Anwesenheit sehr geringer Mengen schwer flüchtiger Verunreinigungen zweckmäßig ist, besteht darin, daß man, wie vorhin beschrieben wurde, verfährt, nur mit dem Unterschied, daß man je nach Erfordernis erneut ursprüngliche Flüssigkeit der Destillation zuführt und wieder einen

letzten verbleibenden Rückstand gegen das erste abgenommene Destillat prüft (Schally).

4. Nun soll noch kurz auf jene Beobachtungen eingegangen werden, die man macht, wenn Hoch- oder Tiefsiedegemische im System vorliegen.

a) Als Hochsiedegemisch wurde das System Ameisensäure-Wasser[22] verwendet. Das Hochsiedegemisch verhält sich wie ein einheitlicher Stoff und gibt nach dem Destillationsverfahren keine Schliere. Bei einem Gemisch mit weniger Ameisensäure wird diese bei der Destillation im Phlegma angereichert, welches sich damit der Zusammensetzung des Hochsiedegemisches nähert. Destillat zu Phlegma gibt in diesem Bereich — ↑ Schlieren. Phlegma zur ursprünglichen Probe gibt + ↓ Schlieren (Anreicherung der Ameisensäure). Bei einem Gemisch mit mehr Ameisensäure, als dem Hochsiedegemisch entspricht, wird sich Ameisensäure im Destillat anreichern, die erhaltenen Schlieren sind entgegengesetzt den früheren orientiert. Tritt eine solche Umkehrung der Orientierung der Schlieren auf, so kann man schließen, daß die Siedepunktskurve des Systems ein Maximum oder Minimum aufweist, da bei normalem Verhalten die Orientierung der Schlieren im gesamten Konzentrationsgebiet der Mischungen gleichbleibt. Während also bei normalem Verhalten die Schlierenstärke z. B. von Destillat gegen Phlegma (oder gegen die ursprüngliche Probe) bei Mischungen von *A* mit *B* mit steigendem Gehalt an *B* bis zu einem gewissen Bereich stetig zunimmt, um dann wieder abzunehmen und beim reinen Stoff *B* Null zu werden, nimmt, wenn ein Hoch- oder Tiefsiedegemisch vorliegt, die Schlierenstärke wie oben zu, dann wieder ab, wird beim Hochsiedegemisch Null, um beim weiteren Ansteigen des Gehaltes an *B* wieder Schlieren zu geben, jedoch solche mit entgegengesetzter Orientierung.

b) Das Tiefsiedegemisch Äthylalkohol-Benzol[23]. Alkoholreichere Gemische geben starke + ↓ Schlieren, wenn das Destillat zum Phlegma oder zur ursprünglichen Lösung fließt. Benzolreichere Gemische liefern dagegen — ↑ Schlieren. In der Nähe des Tiefsiedegemisches sind die Schlieren sehr schwach, jedoch ist es schwierig, den Fall der Schlierenfreiheit zu verwirklichen. Es sei noch bemerkt, daß die schwere Mischbarkeit zwischen Benzol und Alkohol eigenartige Schlierenphänomene zur Folge hat, über die vielleicht an anderer Stelle genauer berichtet werden wird. Vgl. übrigens das dritte Kapitel.

---

[22] Roscoe, Liebigs Ann. *125*, 1863, S. 320. Siedepunkt der Ameisensäure 100·8° C Siedepunkt des Hochsiedegemisches 107·1° C. Zusammensetzung 22·5 Gewichtsprozent Wasser und 77·5% Ameisensäure.

[23] Zit. nach Beilstein, 4. Aufl., *5*, S. 183. Benzol Kp. 80·4° C, Äthylalkohol Kp. 78·3° C. Siedepunkt des Tiefsiedegemisches 63·24° C, die Zusammensetzung desselben ist 67·64% Benzol und 32·36% Alkohol.

5. Zusammenfassend ist zu sagen: Unterwirft man eine Flüssigkeit der eben geschilderten Destillation und prüft Destillat gegen Phlegma im Schlierenapparat, so beweisen auftretende Schlieren, daß die untersuchte Substanz nicht einheitlich war; Schlierenorientierung und Fließrichtung geben wertvolle Anhaltspunkte. Steigt die Schlierenstärke bei zunehmender Menge an Destillat, dann ist der leichter flüchtige Stoff in der Regel Hauptbestandteil, sinkt dagegen die Schlierenstärke, dann besteht die Mischung hauptsächlich aus dem schwerer flüchtigen Anteil.

Treten bei der Destillation keine Schlieren auf, dann kann, abgesehen von Konstantsiedegemischen, der reine Stoff vorliegen, oder die Empfindlichkeit der Methode reicht nicht hin, vorhandene Verunreinigungen nachzuweisen. Im Falle von gleicher Lichtbrechung versagt natürlich jede derartige Methode, vorausgesetzt, daß es sich wirklich, wie wir angenommen haben, um nur zwei Bestandteile handelt. Liefert die Destillation negative Resultate und liegt doch der Verdacht auf Verunreinigung vor, so kann die fraktionierte Kristallisation zum Ziele führen.

C. Fraktionierte Kristallisation und Schlierenmethode.

1. Prinzip. Läßt man ein binäres Gemisch teilweise erstarren und trennt die Kristalle von der Mutterlauge, so werden die Kristalle an dem Stoff mit höherem Schmelzpunkt reicher sein, wogegen sich in der Mutterlauge der Stoff mit niedrigerem Schmelzpunkt anhäuft. Läßt man die geschmolzenen Kristalle nach dem Temperaturausgleich zur Mutterlauge fließen, so wird, von besonderen Fällen abgesehen, Schlierenbildung eintreten, wenn der ursprüngliche Stoff nicht einheitlich war.

2. Ausführung. Als Versuchsflüssigkeit diente Äthylenbromid. Da dasselbe, durch fraktionierte Destillation gereinigt, für die Ausfrierversuche noch nicht hinreichend rein war, behandelten wir größere Mengen auf folgende Weise:

a) Etwa 100 cm^3 werden in einem Becherglas in einer Eis-Kochsalzmischung zum Erstarren gebracht. Durch nachheriges gelindes Erwärmen wird ein kleiner Teil auftauen gelassen, hierauf der Kristallkuchen zerstoßen und eventuell unter eifrigem Rühren wieder in die Kältemischung gebracht. Hernach saugt man mittels eines größeren Filterstäbchens (Tauchfilter) die „Mutterlauge“ von den Kristallen ab. Bringt man z. B. von der Mutterlauge etwas in eine Kapillare, von den aufgetauten Kristallen in eine Küvette und beobachtet nach genügendem Temperaturausgleich im Schlierenapparat, so zeigt eine auftretende Schliere an, daß der erwünschte Reinheitsgrad noch nicht vorliegt. Erst nach neunmaligem Ausfrieren des schon vorher durch sorgfältige Fraktionierung gereinigten Präparates wurde er erreicht.

b) Ist nun ein Stoff auf seine Reinheit zu prüfen, so kann das Verfahren in einer Eprouvette durchgeführt werden. Das Absaugen der Mutterlauge erfolgt mittels eines Pipettchens mit Asbestfilter. Die auftretende Schliere zeigt eine Verunreinigung an. Daß hier das Mengenverhältnis von Kristallen und Mutterlauge auf die Schlierenstärke von Einfluß ist, versteht sich. Selbst die einzelnen Kristalle scheinen gelegentlich verschiedene Mengen eingeschlossener Mutterlauge zu enthalten, denn sie geben aufgetaut untereinander noch immer zwar zarte, aber doch merkbare Schlieren.

c) Mikrogefriermethode (H. Häusler). Das Arbeiten in der eben beschriebenen Art erfordert mindestens 250 mm^3 Ausgangsmaterial. Für kleinere Substanzmengen erwies sich eine 7 bis 8 *cm* lange Kapillare sehr geeignet, die an einer verengten Stelle ein Asbestbäuschchen trägt [23a]. (Siehe Fig. 11.)

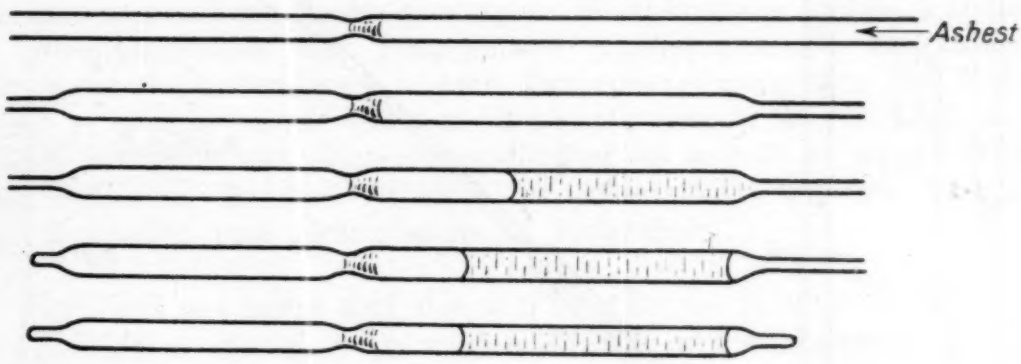


Fig. 11.

Durch das eine, zu einer Spitze ausgezogene Ende saugt man die zu untersuchende Flüssigkeit (z.B. 30 bis 50 mm^3) ein, das andere Ende wird zugeschmolzen. Das Asbestbäuschchen darf nicht benetzt werden. Nach dem Abkühlen des zugeschmolzenen Endes entsteht ein leichtes Vakuum, das ein Nachziehen der eingesaugten Flüssigkeit und damit ein Entfernen derselben aus der Spitze zur Folge hat, so daß nun auch diese zugeschmolzen werden kann [24]. Die Stärke der Kapillare kann je nach der Flüssigkeitsmenge von 1 bis 3 *mm* äußerem Durchmesser gewählt werden. Mit 6 mm^3 konnten noch Versuche ausgeführt werden. Der mit der Flüssigkeit beschickte Teil des Röhrchens wird in die Kältemischung gebracht. Ist die Masse erstarrt, dann wird das Röhrchen (Fig. 12) in einem Spitzröhrchen zentrifugiert. Die Mutterlauge tritt durch den Pfropfen, die Kristalle backen an der verengten Stelle der Kapillare über dem Asbestbäuschchen zusammen. Nach dem Auftauen läßt man einige Zeit auf

[23a] Vgl. Lehrbuch d. Mikrochemie, S. 46, 50.

[24] Beim Zuschmelzen ist darauf zu achten, daß nicht infolge der Überhitzung nennenswerte Mengen von Verunreinigung in die Proben gelangen.

einem Blech temperieren. Die Kapillare wird dann bei *a* (Fig. 12) abgeschnitten und die Mutterlauge mittels einer Kapillarpipette in die Küvette überfüllt. Nun wird der zweite Teil des Röhrchens bei *b* abgeschnitten und dessen Inhalt als Fließprobe in die Kapillare gesaugt. Wenn man das „Ausfrierröhrchen" an beiden Enden vor dem Abschmelzen zu einer Spitze auszieht, kann man sich das Überfüllen in die Kapillar-

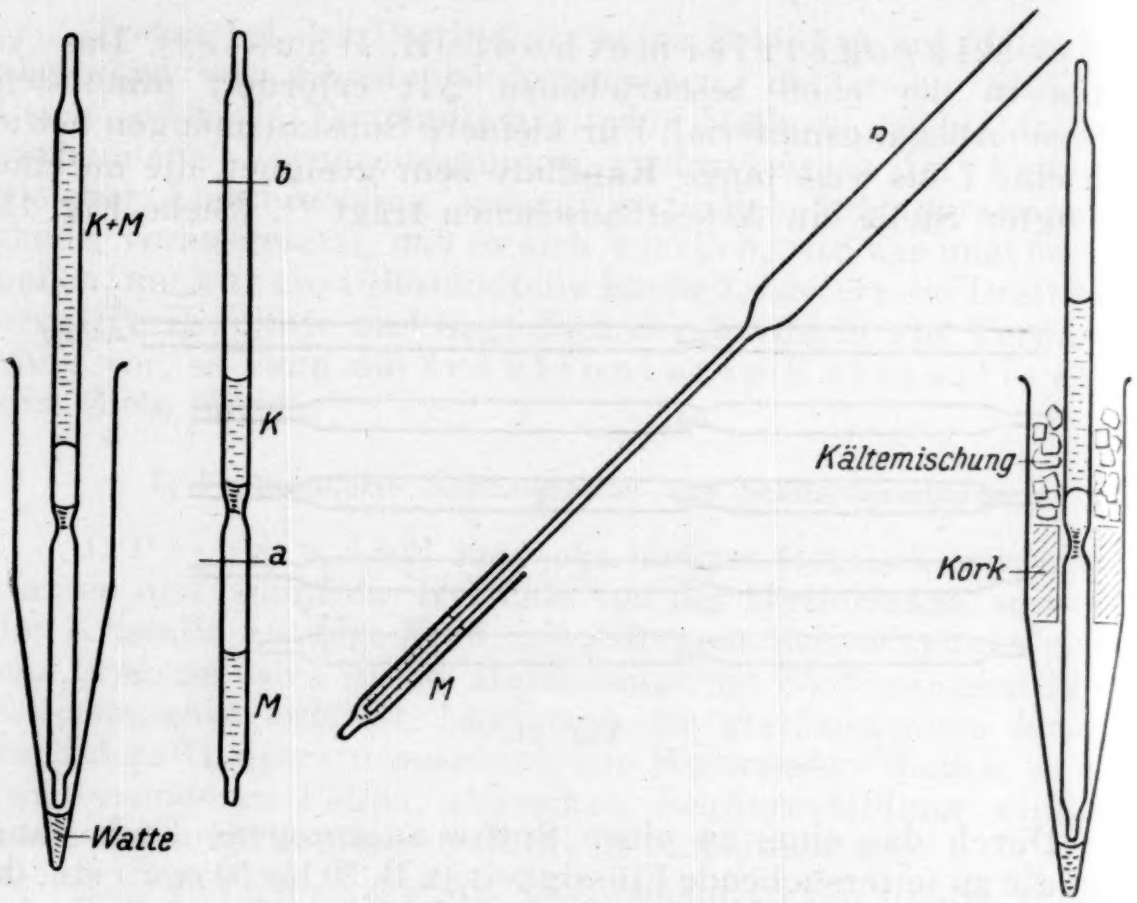


Fig. 12.

pipette ersparen, da man den Inhalt des einen Teiles sogleich in die Küvette blasen kann. Dabei ist es allerdings ratsam, beim Zentrifugieren eine geeignete Korkführung im Spitzröhrchen zu verwenden, um das Abbrechen der Spitze zu vermeiden. Ist während des Zentrifugierens ein Auftauen der gesamten Kristallmasse zu befürchten, so kann man sich in der in Fig. 12 rechts ersichtlichen Art helfen.

3. Die Faktoren, die bei diesem Verfahren die Stärke der zwischen Kristallisat und Mutterlauge auftretenden Schlieren bestimmen, sind: a) das Erstarrungsdiagramm; b) die Menge der abgeschleuderten Mutterlauge im Verhältnis zur Gesamtlösung; c) die Wirksamkeit der Fraktioniervorrichtung und selbstverständlich der Brechungsunterschied zwischen den Komponenten. An der Grenze der Nachweisbarkeit liegen die im folgenden angegebenen Mengen der Verunreinigungen:

Tabelle 11.

Benzol mit 0·5% Toluol [1]	
Benzol mit 0·5% *p*-Xylol [1]	
p-Xylol mit 1% Benzol [1]	
p-Xylol mit 15% *m*-Xylol [1]	
m-Xylol mit 15% *p*-Xylol [1]	
m-Xylol mit 10% Äthylbenzol [1]	
p-Xylol mit 25% Äthylbenzol [1]	
Benzol mit 1% Tiophen, s. u. [1]	
Tiophen mit 1% Benzol, s. u. [1]	
Äthylenbromid mit 0·05% Äthylidenchlorid [2]	
Äthylenbromid mit 0·25% Äthylenchlorid [2]	
Bromoform mit 0·1% Chloroform [2]	

[1] Beobachter: Rašin.
[2] „ Häusler.

4. Liegt ein eutektisches Gemisch vor, so fallen natürlich Ausfrierversuche negativ aus. Bei Systemen, wie z. B. Benzol-Tiophen[25], die eine ununterbrochene Reihe isomorpher Mischkristalle bilden, tritt indes in der Mischungslücke des Diagrammes vorübergehende Entmischung auf. Die Kristalle haben eine andere Zusammensetzung als die Mutterlauge, und es gelang einem von uns (Rašin), dies zu fassen. Ließ er die aufgetauten Kristalle zur Mutterlauge fließen, so erhielt er negative aufsteigende Schlieren. Rasches Arbeiten ist erforderlich, um den Ausgleich zwischen Kristallen und Mutterlauge zu verhindern[26].

5. Endlich sei noch auf die unterbrochene Kristallisation hingewiesen, die sich in vielen Fällen als wirksamer erweist als die einfache Kristallisation. Die dazu von Rašin verwendeten Kapillaren zeigt Fig. 13.

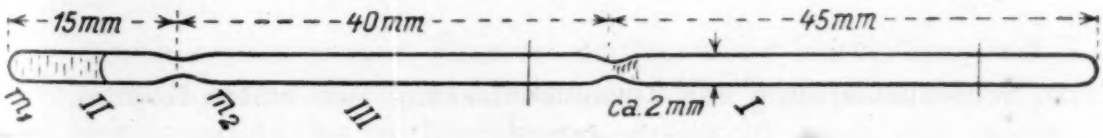


Fig. 13.

Man läßt die Probe (75 bis 100 mm^3) in I erstarren und schleudert die erste Mutterlauge nach II. II mit der Mutterlauge m_1 wird abgeschmolzen. Hierauf bringt man I wieder in das Kältebad, schleudert den größten Teil der schmelzenden Lösung nach III, so daß nur mehr wenig Kristallisat in I zurückbleibt. Dieses wird nun gegen die zuerst erhaltene, im zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrte Mutterlauge fließen gelassen.

Die stärkere Wirkung dieser Fraktionierung zeigt Tabelle 12. Die 2. und 3. Kolonne enthalten die Schlierenstärken.

[25] Zit. nach Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 693, 704. (Guye und Tsakalotos, J. chim. phys. 8, 1910, S. 340.)

[26] Da es sich dabei wahrscheinlich um ein Übersättigungsphänomen handelt, kann man für die Reproduzierbarkeit der Versuche wohl kaum garantieren. F. E.

Tabelle 12.

Benzol + % *p*-Xylol	Gewöhnliche Kristallisation	Unterbrochene Kristallisation
0·025	0	+ 2, 3 fallend
0·5	+ 6, 7 fallend	+ 7, 8 „
1	+ 7, 8 „	+ 9, 10 „
2	+10 „	+13, 14 „
6	+12 „	+16
10	+14 „	+15
20	+14 „	+17
30	+12, 13 „	+15
40	+10 „	+ 7
42	+ 3 „	+ 4
Eutektikum bei 44·8%		
48	0	— 4 aufsteigend
50	— 4 aufsteigend	— 6 „
56	— 6 „	—10 „
60	—15 „	—15 „
70	—15, 16 „	—16 „
80	—17 „	—16, 17 „
90	—15 „	—15, 16 „
94	—11 „	—11, 12 „
98	— 3, 4 „	— 4 „
99	— 2, ? „	—2, ? Grenze

Ausströmöffnung der Kapillare: 0·145 *mm*; Fließhöhe: 1 *cm*; Mengenverhältnis: etwa 15% Kristalle und etwa 30% Mutterlauge.

D. Schlußbemerkung und Zusammenfassung zum ersten Kapitel.

1. Abschließend sei gesagt, daß sich die Schlierenmethode auch mit anderen Verfahren zur Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen, ähnlich wie mit der Destillation und fraktionierten Kristallisation, kombinieren läßt. Man kann hier zunächst an die Zerlegung mittels Absorptionsmittel denken, wobei es für die Anwendung der Schlierenmethode gleichgültig ist, ob die Einwirkung des Adsorbens auf die Flüssigkeit oder auf deren Dampf erfolgt. Aussichtsvoll scheinen nach einigen vorläufigen Beobachtungen namentlich Diffussionsversuche zu sein.

Die Schlierenbeobachtung erweist sich auch als bequeme Methode, um in kurzer Zeit mit verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln durch tastende Versuche unter anderem festzustellen, ob irgendein Agens auf ein Flüssigkeitsgemisch einwirkt und in welchem Mengenverhältnis die Stoffe für eine Reaktion den günstigsten Verlauf geben.

Werden z. B. Mischungen von gleichen Volumteilen Azeton und Methylalkohol oder von 1 Volumteil Azeton mit 2 Volumteilen Methanol in Uviolglasröhren eingeschmolzen und 4 bis 5 Stunden dem Licht einer Quarzlampe oder 2 bis 3 Monate hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt, so geben die belichteten gegen die im Dunklen aufbewahrten Proben positive fallende Schlieren. Bei kürzerer Belichtungszeit geben nur jene Proben Schlieren, welche die Bestandteile im günstigen Verhältnis enthalten. Im obigen Beispiel sind dies jene Gemische, die auf 1 Teil Azeton 2 Teile Methanol enthalten.

Endlich sei auf die außerordentliche Einfachheit aufmerksam gemacht, mit der sich bei Anwendung der Dvořákschen oder gar der visuellen Methode der Schlierenbeobachtung die Reinheitsprüfung von flüssigen und löslichen Stoffen gestaltet. Sowohl bei Anwendung von Testlösungen als auch in Kombination mit der Destillation und fraktionierten Kristallisation findet man eventuell mit einem gebogenen Glasröhrchen als Fraktionierapparat, mit einer Küvette und einer Kapillare das Auslangen.

2. Das vorstehende Kapitel befaßt sich vor allem mit der Schlierenmethode als Hilfsmittel bei Reinheits- und Identitätsprüfungen; daher wird einleitend kurz auf den Begriff „Reinheit einer Substanz“ und auf die Zweckmäßigkeit des Gebrauches und einer Erweiterung des M y l i u s schen Systems der Angabe des Reinheitsgrades hingewiesen.

Bei der Ausarbeitung der Arbeitsweisen wurde auf das Operieren mit kleinen Flüssigkeitsmengen hingezielt (Mikromethode). Als Beobachtungsinstrument diente daher fast ausschließlich das horizontale Schlierenmikroskop, dessen Empfindlichkeit etwas größer als die des A b b e schen Refraktometers ist. Auf die anderen Beobachtungsmöglichkeiten, vor allem auf die D v o ř á k sche Anordnung, zu Vor- und Kontrollversuchen wird hingewiesen.

Nach ergänzenden Bemerkungen über Küvetten und Kapillaren wird auf die verschiedenen Möglichkeiten der Messung der Schlierenstärke aufmerksam gemacht und die meist verwendete Methode der doppelten Messung nach R. R a š i n genau beschrieben.

Um vergleichbare Versuchsresultate zu erhalten, sind die Kapillaren, aus denen sich die Fließprobe in die Standprobe ergießt, in bestimmter Größe zu verwenden, z. B. richtet sich die Weite der Auslauföffnung nach der Viskosität der Fließprobe. Der Durchmesser der Auslauföffnung für verschiedene Fließproben beträgt etwa 0·08 bis gegen 0·2 *mm*.

Ist zur Reinheitsprüfung eine Standardprobe vorhanden, so läßt man diese einfach mit der zu prüfenden Probe zusammenfließen. Tritt dabei k e i n e Schliere auf, so kann eine Zerlegung der zu prüfenden Probe mittels fraktionierter Destillation oder Kristallisation und Prüfung der erhaltenen Teillösungen auf Identität zum Ziele führen. Diese Versuche lassen sich in wenigen Minuten mit einigen Zehntelkubikzentimetern, nötigenfalls

noch mit viel weniger Substanz ausführen. In diesem Zusammenhang wird auch eine einfache und empfindliche Kontrolle des Verlaufes der Makrodestillation, die speziell dem Organiker gute Dienste leisten kann, beschrieben.

Die Versuche wurden vorwiegend mit Gemischen zweier organischer Flüssigkeiten ausgeführt.

ZWEITES KAPITEL.

Über die Anwendbarkeit der Schlierenmethode beim Studium von Fermentprozessen; Versuche mit Pepsin.

Von Herbert Alber.

I. Allgemeiner Teil.

Fermentprozesse lassen sich bekanntlich häufig an Hand der Änderung des Brechungsindex verfolgen. Mehrere Forscher haben sich mit dieser Frage beschäftigt, wobei besonders die Gruppe der Proteasen und ihre Einwirkung auf Proteine studiert worden sind [27]. Als Maß für die gelösten Substanzmengen kann die Zunahme des Brechungsindex (Δn) gewählt werden, welche in diesem Falle z. B. der Konzentrationszunahme proportional ist [28].

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, die in dieser Weise zustande gekommenen Unterschiede der Brechungsindizes mittels der Schlierenmethode zu verfolgen.

Wir wählten als Ferment Pepsin, als Substrat Fibrin, teilweise auch koaguliertes Hühnereiweiß. Die gedachte Aufgabe kann auf verschiedene Weise gelöst werden.

Man kann erstens die Auflösung des Substrates (Fibrinflocke) unmittelbar in der Küvette beobachten oder zweitens die Fermentlösung in zwei Teile teilen: in den einen bringt man das Substrat, den anderen bewahrt man unverändert auf; nachdem die Fermentwirkung im ersten Teil eine Weile im Gang gewesen ist, werden die beiden Teile gegeneinander im Schlierenapparat geprüft, welche Prüfung wieder rein qualitativ oder quantitativ möglich ist. So ergeben sich die Verfahren, die unter a), b) und c) beschrieben werden.

Falsche Schlieren wurden bei dieser Art von Versuchen niemals beobachtet.

---

[27] E. Kupelwieser, Biochem. Ztschr. *131*, 1922, S. 413; E. Kupelwieser und O. Rösler, daselbst *136*, 1923, S. 38; P. Rostock, Ztschr. f. d. ges. experiment. Medizin, *39*, 1924, S. 385, und *42*, 1924, S. 132. Weitere Literaturangaben finden sich an diesen Stellen und bei F. Löwe, Techn. Fortschrittsberichte, VI., Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, Leipzig-Dresden 1925, S. 119.

[28] E. Kupelwieser, Biochem. Ztschr. *131*, 1922, S. 467.

a) Erste qualitative Methode. Die Durchführung des Versuches sei an Hand eines Beispieles gezeigt. Eine Küvette (s. S. 274 der I. Mitteilung) wird mit einer z. B. 5%igen Lösung von käuflichem Azidolpepsin in 0·1%iger Salzsäure gefüllt. Eine 1 bis 2 *mg* schwere Fibrinflocke (z. B. Blutfibrin Merck) wird in 0·1%iger Salzsäure eine halbe Stunde quellen gelassen, dann mit der Fermentlösung zweimal gewaschen, mit Filtrierpapier möglichst von der Benetzungsflüssigkeit befreit und mittels eines Glashäkchens oder Platindrahtes in die Fermentlösung eingehängt. Nach wenigen Minuten gehen positive, fallende Schlieren von der Fibrinflocke aus. Dieser Vorgang, der im Schlierenmikroskop sehr hübsch zu verfolgen ist, läuft auch bei Zimmertemperatur genügend rasch ab und kann daher einem kleinen Zuhörerkreis, z. B. mittels der Dvořákschen Anordnung, sichtbar gemacht werden [29].

Zur Demonstration für ein größeres Auditorium ist eine Projektionsanordnung geeigneter, die eine Anwendung der bekannten Mikroprojektion auf das horizontale Schlierenmikroskop darstellt. Vgl. Fig. *a* und *b*, Taf. I.

Diese Methodik versagt bei Versuchen mit wesentlich geringeren Fermentmengen, da die Schlieren dann zu schwach sind. Die zwei folgenden Methoden sind aus dem Bestreben entstanden, die gesamte Fermentwirkung auf einmal in einer Schliere zur Geltung zu bringen.

b) Zweite qualitative Methode. Fermentlösung und Substrat wirken in einer (mittels Gummikappe) verschließbaren Kapillare in einem Bad von 37° C aufeinander ein; die durch den Auflösungsvorgang konzentrierter gewordene Flüssigkeit wird als Fließprobe zur ursprünglichen Fermentlösung als Standprobe fließen gelassen. Nicht verdaute Fibrinfäserchen werden vorher aus der Lösung durch Zentrifugieren entfernt. Man kann von einer Fermententwicklung sprechen, sobald eine mittelstarke Schliere [30] zu beobachten ist.

Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer großen Einfachheit, jedes Filtrieren und Überführen der Reaktionsflüssigkeit erübrigt sich. Dient Fibrin als Substrat, dann treten allerdings zwei Übelstände auf, welche diese Arbeitweise erschweren.

1. Wenn das verwendete Substrat die Eigenschaft hat, stark zu quellen, so wird infolge des verhältnismäßig kleinen Querschnittes der Kapillare nicht mehr die ganze Oberfläche des Substrates in genügendem Maße mit der Fermentlösung in Wechselwirkung treten.

2. Von dem Substrat geht bei Fibrin durch das Lösungs-

---

[29] Der Versuch gelingt auch z. B. sehr gut mit einem winzigen Stückchen verkleisterter Stärke (Oblate), das man in verdünnten Speichel oder in Diastaselösung einhängt. F. E.

[30] Siehe nächste Fußnote.

mittel allein, d. h. ohne Ferment, schon so viel in Lösung, daß schwache Schlieren entstehen[31]. Von diesem Übelstand ist koaguliertes Hühnereiweiß praktisch frei.

c) Quantitative Methode. Dem zweiten der eben erwähnten Übelstände kann man aus dem Wege gehen, wenn man im Parallelversuch die Intensität der Schliere mißt, die durch das Lösungsmittel allein zustande kommt, und den Wert von dem abzieht, welchen die schließliche Messung ergibt; in dieser Weise wird nur der fermentative Lösungsvorgang des Substrates erfaßt. Den Verdauungsvorgang läßt man in einem Proberöhrchen vor sich gehen, wodurch gleichzeitig der erste Übelstand vermieden wird; die zentrifugierte Flüssigkeit nimmt man in die Fließkapillare auf und läßt sie in die unveränderte Fermentlösung strömen.

Über die Gewinnung der Zahlenwerte folgt unten Näheres. Im Prinzip ist es selbstverständlich einerlei, ob man die erhaltenen Werte in Schlierenstärken oder in Δn angibt; wir führen in dieser Arbeit beides an, um eine Vergleichsmöglichkeit mit den Resultaten zu bieten, welche man mit anderen optischen Instrumenten erhält.

Die genaue Durchführung der Fermentversuche, von denen nur die nach der quantitativen Methode ausgeführten angegeben werden sollen, wird im Versuchsteil besprochen. Hier seien noch einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt.

1. Die Schlierenmethode kann darüber aussagen, ob in der zu untersuchenden Flüssigkeit ein z. B. proteinabbauendes Ferment (Pepsin) vorhanden ist oder nicht. Wenn Δn gleich oder größer ist als 0·0001, wird eine Fermentwirkung anzunehmen sein. Durch eine deutliche Schliere können noch 0·1 *mg* Azidolpepsin, 0·01 *mg* unseres käuflichen Pepsinpräparates und 0·02 *µg* Pepsin abs. Merck bei einer Versuchsdauer von 30 Minuten nachgewiesen werden (s. Tabelle 16, 17, 18).

Weiters kann aus den Versuchsergebnissen berechnet werden, wieviel ungefähr von einem Substrat unter bestimmten Bedingungen abgebaut worden ist. Bei der Einwirkung von Pepsin auf z. B. Fibrin wurden 0·2 *mg* Pepton, welches bei Anwendung von 0·2 cm^3 (s. Versuchsteil) in Lösung ging, deutlich als Schliere beobachtet (s. Tabelle 16, 17, 18 und Fig. 18).

2. Die folgenden Angaben sollen die Anwendbarkeit und einige Vorteile der Schlierenmethode beim quantitativen Verfolgen von Fermentwirkungen dartun.

a) Die Schlierenmethode ist eine Differenzmethode, welche die Unterschiede im Brechungsindex direkt angibt. Man kann sich infolgedessen die erste Messung (z. B. beim Eintauch-

[31] Bei einiger Übung in der Schlierenbeobachtung kann man die schwachen Schlieren, die durch die Auflösung des Fibrins in Salzsäure entstehen, von den mittelstarken und starken Schlieren unterscheiden, die sich bilden, wenn tatsächlich eine fermentative Lösung des Fibrins erfolgt.

refraktometer) ersparen, weil die unveränderte, ursprüngliche Fermentlösung als Standprobe dient. In jede Versuchsreihe soll aber ein Kontrollversuch eingeschaltet werden, der eine eventuelle Auflösung des Proteins durch die Salzsäure anzeigt und messen läßt [32].

b) Die Temperaturschwankungen, welche die Messungen mit den üblichen optischen Instrumenten stark beeinflussen — sie werden durch exakte Temperierung und entsprechend lange Wartezeit vor jeder Ablesung kompensiert —, spielen hier keine so bedeutende Rolle; eine Wartezeit von 2—3 Minuten genügt für den Temperaturausgleich.

c) Aussagen über eine fermentative Lösung des Substrates können nach E. Kupelwieser [33] von einem $\Delta n_D = 0{\cdot}0001$ an gemacht werden; die Empfindlichkeit des Schlierenmikroskopes gestattet, diese Differenz sicher nachzuweisen.

d) Nach dem genannten Forscher [34] ist eine n_D-Zunahme bis 0·0015 nur von der Menge des gelösten Substrates abhängig. Ein weiterer Abbau der Peptonlösung erfolgt nicht. Bei der Bestimmung der Schlierenstärke sind Messungen innerhalb eines Bereiches von $\Delta n = 0{\cdot}0001$—$0{\cdot}0015$ mit einem Ablesefehler, der einem $\Delta n = \pm 0{\cdot}00005$ bis $\pm 0{\cdot}0001$ entspricht, durchführbar.

e) Nicht zu vergessen ist die Einfachheit des Apparates und seine leichte Handhabung.

II. Versuchsteil.

A. Allgemeines.

Es gelangten folgende Präparate zur Anwendung:

a) Ferment:

1. Pepsinum absolutum Merck nach Prof. Payr, im folgenden mit „P. M." bezeichnet;

2. Azidolpepsin, schwach sauer, Stärke II, Agfa „P. A.";

3. ein aus einer Apotheke bezogenes Pepsin „P. R.".

b) Substrat:

1. Fibrin (Blutfibrin) Merck;

2. koaguliertes Hühnereiweiß, hergestellt nach E. Kupelwieser und O. Rösler [35].

---

[32] Über die Auflösung herrschen eine Reihe von Vorstellungen: z. B. versteht P. Rostock (l. c.) darunter ein Herauslösen von Salzen, Gerüstbestandteilen usw.; E. Voit und F. Schuldenzucker (Ztschr. f. Biol. *87*, 1928, S. 269—291) halten eine teilweise Umwandlung des Fibrins in Azidalbumin für möglich, welches sich dann in der Salzsäure löst. Schließlich darf nicht vergessen werden, daß die bei der Ausfällung des Fibrins mitgerissenen Fermente unter den späteren Bedingungen (günstiges p_H) wieder in Tätigkeit treten können. Es sind hier nur einige Beispiele aus der sehr umfangreichen Literatur erwähnt. Für die folgenden Operationen mit dem Fibrin waren die Überlegungen des Herauslösens von Salzen und der möglichen Wirkung von Fermenten maßgebend. Wir sprechen aber stets von einer „Auflösung des Fibrins".

[33] Biochem. Ztschr. *131*, 1922, S. 462.

[34] E. Kupelwieser, l. c. S. 466.

[35] Biochem. Ztschr. *136*, 1923, S. 40.

Für das Zustandekommen der unten beschriebenen Arbeitsweise, deren Prinzip schon angegeben wurde, waren zahlreiche Vorversuche notwendig, welche im besonderen die folgenden Fragen betrafen:

1. Vorbereitung des Substrates und Notwendigkeit eines Blindversuches. Da das verwendete Fibrin, wie gesagt, nach Behandlung mit 0·1%iger Salzsäure schon eine deutliche, meßbare Schliere hervorruft, versuchten wir, diesen Übelstand durch vorhergehendes Behandeln mit Salzsäure zu umgehen, was auch teilweise gelungen ist. Das in der folgenden Art vorbereitete Fibrin erweist sich besonders geeignet.

Fibrin Merck „F" wird mit Wasser gewaschen, in 0·1%iger Salzsäure 10 Stunden quellen gelassen, mit destilliertem Wasser drei- bis viermal abgespült; jedesmal abgesaugt und bei 50 bis 60° C getrocknet (Fibrin „F. v."). Wenn die Quellungszeit auf 20 Stunden verlängert und die Salzsäure öfters gewechselt wird, tritt das Gegenteil des erstrebten Zieles ein, d. h. ein solches Produkt (mit „F. v.$_2$" bezeichnet) zeigt eine größere Löslichkeit als das nicht vorbehandelte Fibrin „F".

Beim Digerieren bei 42° C mit 0·1%iger Salzsäure ergaben die drei Fibrinsorten folgende Schlierenstärken:

Tabelle 13.

Fibrinsorten	„F."	„F. v."	„F. v.$_2$"
Schlierenstärke bei 30 Minuten langem Digerieren	13, 13 12, 12	8, 9 10, 9	14, 14 15, 15
Schlierenstärke bei 60 Minuten langem Digerieren	13, 14 14, 14	10, 10 11, 10	15, 15 16, 15

Wir haben versucht, die Löslichkeit des Fibrins durch Anwendung des von P. Rostock empfohlenen Jodonascins[36] zu vermindern, doch sind die Resultate nicht befriedigend gewesen; man ist deshalb genötigt, in jeder Versuchsreihe einen Kontrollversuch mit Fibrin und Salzsäure ohne Ferment anzustellen; dabei tritt bei einer Versuchsdauer von 30 Minuten eine Schliere von der Intensität 10 ($\Delta n = 0{\cdot}0001$), höchstens 11 auf.

Für den Fermentversuch selbst verwendet man „F. v.", und zwar a) entweder in der Menge von 10 *mg* (auf ± 1 *mg* genau gewogen) mit 1 cm^3 der Fermentlösung oder b) 2 *mg*[37] mit 0·2 cm^3 Fermentlösung. Das Fibrin wird im Falle a) 30 Minuten, im Falle b) 10—15 Minuten in 0·1%iger Salzsäure quellen gelassen.

2. Die Herstellung der Fermentlösung. Die Fermentlösung wird mittels 0·1%iger Salzsäure für jede Versuchsreihe frisch hergestellt und in der Zwischenzeit (maximal 8 Stunden) bei Temperaturen von 0° bis 6° C aufbewahrt. Die Anfangsbedingungen des Versuches liegen bei einem $p_H = 1{\cdot}56$ bis

[36] Ztschr. f. d. ges. experiment. Medizin 42, 1924, S. 132.

[37] Bequem ist die Torsionswaage von Hartmann & Braun A.-G., Gesamtbelastung 6 *mg*.

1·6. Der durch das Altern entstehende Verlust an Aktivität kann mit der Schlierenmethode leicht festgestellt werden.

3. Bedingungen des Fermentversuches. Als Reaktionsgefäße dienen Eprouvettchen mit einem Fassungsraum von 2 cm^3 oder ½ cm^3; erstere benützten wir für 10 *mg*, letztere für 2 *mg* Substrat; das kleinere Röhrchen besitzt 40 *mm* Länge und 4 *mm* Lumen. Beide Röhrchen sind mittels jedesmal frisch ausgekochten Gummistopfens zu verschließen, so daß kein Verdunstungsfehler auftreten kann. Die Versuchstemperatur beträgt, dem Normierungsvorschlag von Rostock entsprechend, 42° C (± 0·5°), die Dauer der Einwirkung, wie schon erwähnt, 30 Minuten.

4. Bestimmung der Zunahme des Brechungsindex durch Messen der Schlierenstärke. Die fermentative Lösung des Substrates wurde durch Bestimmung der Schlierenintensität nach der Methode der doppelten Messung[38] festgestellt. Bei diesen Versuchen war das leere Intervall der Schliere Null 40 und nicht 42 wie bei der R. Rašinschen Anordnung.

Die Schlierenstärke J ist daher 40 minus λ, wobei λ das leere Intervall der Schliere bedeutet. Diese Abweichung ist auf eine andere Breite des Beleuchtungsspaltes zurückzuführen, sie betrug 0·50 *mm*. Die Tubusspaltbreite betrug 2·28 *mm*.

Bei der Messung wurde das Kompensationsokular 6 von Zeiß verwendet. Schlierenstärken von 10 bis etwa 30 ($\Delta n = 0{\cdot}0001$—$0{\cdot}0015$) können eindeutig festgestellt werden. Bei sehr schwachen Schlieren ($J < 10$) ist die Messung schwierig, ebenso wie bei starken Schlieren ($J > 30$—40). Bei letzteren verschwindet bekanntlich zwar die Schattierung der Schliere, doch bleibt eine Doppellinie erhalten, wenn man durch Schwenken des Tubus die Kapillare ins helle Feld wandern läßt.

Die günstigsten Dimensionen der Fließkapillare für diese Versuche wurden empirisch ermittelt. Die exakte Einhaltung der einmal festgelegten Bedingungen ist wichtig. Zu den Versuchen wird am besten stets dieselbe Kapillare verwendet. Sie war (vgl. Fig. 16) folgendermaßen dimensioniert: Der innere Durchmesser a der Ausströmungsöffnung betrug 0·21 *mm*, der innere Durchmesser d der Kapillare im oberen Teil 2·3 *mm*. Die Höhe h der Flüssigkeitssäule war 18—23 *mm*, die Menge der Fließprobe demnach 80—100 mm^3. Die Länge der Verjüngung der Kapillare betrug 20 *mm*. Im übrigen wurden die Kapillaren mit großer Wandstärke (0·6 *mm*) hergestellt.

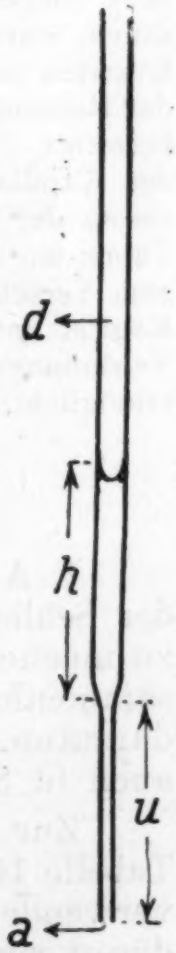


Fig. 16.

[38] Vgl. die I. Mitteilung und das erste Kapitel dieser Mitteilung.

Zu den Versuchen wurden unter anderen mit Kanadabalsam gekittete Küvetten mit einem Fassungsraum von 0·6 bis zu 1 cm^3 verwendet. Diese größeren Küvetten hatten gegenüber den kleineren den Vorteil, daß bei ihrer Verwendung die Messung exakter ausfällt; es kann jedoch auch mit bedeutend geringeren Mengen an Standprobe gearbeitet werden.

Folgende Arbeitsweise wurde für alle Versuche beibehalten.

2 *mg* Fibrin „F. v." werden 10—15 Minuten quellen gelassen, mit Fermentlösung ein- bis zweimal gewaschen und die anhaftende Flüssigkeit mittels Filtrierpapiers entfernt. Es werden 0·2 cm^3 der Fermentlösung mit Hilfe einer geeichten Pipette in das Eprouvettchen (s. oben unter II, 3) zum Substrat gebracht; man zentrifugiert schwach, um die an der Wand haftenden Tröpfchen mit der Hauptmenge der Flüssigkeit zu vereinigen, und verschließt mit dem Gummistopfen. Die anfängliche Säurekonzentration entspricht einem p_H von 1·56—1·6. Die Probe wird 30 Minuten bei 42° C (± 0·5°) belassen. Nachher wird mit einem kräftigen Wasserstrahl schnell abgekühlt, um die Fermenttätigkeit zu hemmen und kräftig zentrifugiert. Die mit der ursprünglichen Fermentlösung gefüllte Küvette wird auf den Objekttisch des Schlierenmikroskopes gebracht. In die geeichte Kapillare, die einen ca. ½ *m* langen Ventilschlauch trägt, werden nun 80—100 mm^3 der Verdauungsflüssigkeit aufgesaugt, u. zw. so, daß ein kleines Luftbläschen die Verjüngung der Kapillare absperrt. Nach dem Einsenken der Kapillare in die Küvette wird zwecks Temperaturausgleiches 2—3 Minuten gewartet, inzwischen kann die Einstellung auf die Nullage im Mikroskop vorgenommen werden. Da die Kapillaren eine große Wandstärke besaßen, wurde der linke innere Rand derselben und der unscharfe linke Schatten auf Teilstrich Null eingestellt. Damit sich die Kapillare während der Messung nicht verschieben kann, wird sie mit Klebwachs an der Küvette befestigt. Unter gleichzeitigem Beobachten drückt man die Luftblase aus der Kapillare mit Hilfe des Ventilschlauches heraus und wartet das Auftreten der Schliere ab. Erscheint sie, so wird sie durch Schwenken des Tubus um die Vertikalachse im Sinne des Uhrzeigers (von oben betrachtet) zum Verschwinden gebracht und im übrigen verfahren, wie oben im ersten Kapitel unter C, 3, ausgeführt wurde. Meist wird die zweite Hälfte der Verdauungsflüssigkeit noch vorhanden sein, die dann eine zweite Messung ermöglicht.

B. Spezielles.

1. Aufstellung einer Eichkurve. Um die mittels der Schlierenmethode erhaltenen Resultate allgemein verwertbar zu machen, ist es notwendig, an Hand einer Eichkurve den Zusammenhang mit den gebräuchlichen Größen (Brechungsindex) darzutun. Die Versuchsresultate selbst können dann natürlich auch in Schlierenstärken angegeben werden.

Zur Bestimmung der Schlierenstärke *J* (Kolonne 3 der Tabelle 14) wurden als Fließproben die Verdauungsflüssigkeiten verwendet, von denen auch ein Teil mit 0·1%iger Salzsäure verdünnt wurde, als Standprobe diente 0·1%ige Salzsäure oder die reine Fermentlösung. Als Resultat wird der Mittelwert aus einer größeren Anzahl von Einzelbestimmungen (s. Kolonne 2 der

Tabelle 14) genommen. Die Brechungsindizes der Probeflüssigkeiten wurden in einem Abbe-Refraktometer mit heizbaren Prismen bei 20° C bestimmt. In Kolonne 1 sind die Δn_D^{20} zwischen Fließ- und Standprobe angegeben.

Tabelle 14.

Δn_D^{20}	Anzahl d. Bestimmungen	J	Δn_D^{20}	Anzahl d. Bestimmungen	J	Δn_D^{20}	Anzahl d. Bestimmungen	J
0·0001	13	10·3	0·0007	8	21	0·0013	5	28
0·0002	13	14·4	0·0008	8	22·8	0·0014	7	28·9
0·0003	10	16	0·0009	5	24	0·0015	5	30
0·0004	5	17·9	0·0010	8	24·9	0·0016	3	30
0·0005	3	20	0·0011	3	25	0·0017	5	32·1
0·0006	3	21	0·0012	3	27	0·0018	7	33·2

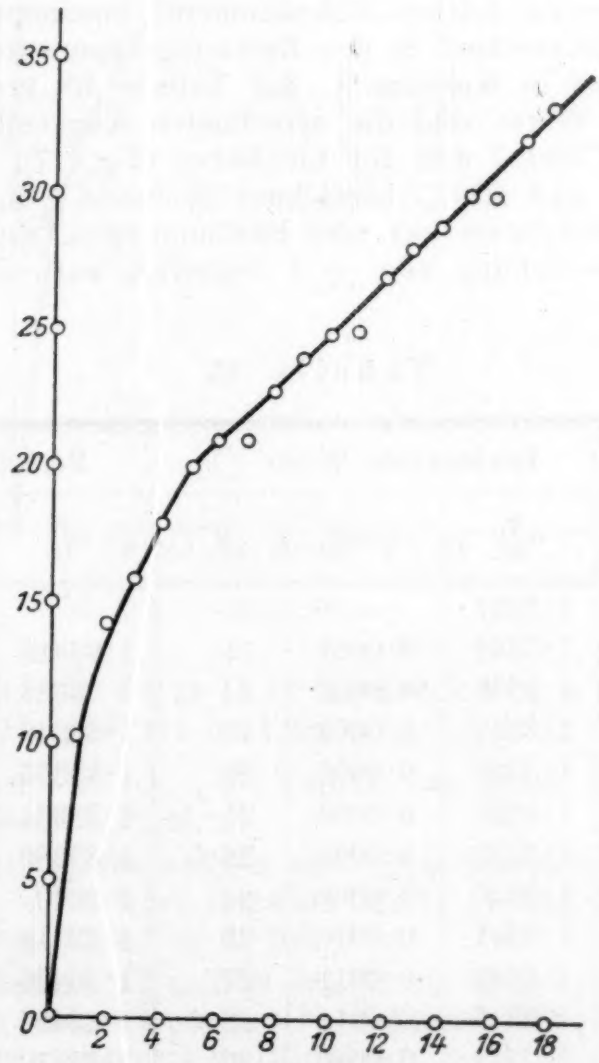


Fig. 17.

Um die Schwankung um den angeführten Mittelwert zu zeigen, seien von zwei Meßreihen die Einzelbeobachtungen angeführt. Die Fehler sind jedenfalls auf die Refraktometerablesung zurückzuführen, da hiebei die

Zehntausendstel nur mehr geschätzt werden können: $\Delta n_D^{20} = 0{\cdot}0002$, Anzahl der Bestimmungen 13, Einzelablesungen: 15, 14, 16, 14, 14, 14, 14, 13, 12, 16, 16, 16, 15; Mittelwert: 14, 35. $\Delta n_D^{20} = 0{\cdot}0014$, Anzahl der Bestimmungen 7, Einzelablesungen: 29, 30, 28, 29, 29, 27, 29; Mittelwert: 28, 9.

In der Eichkurve, Fig. 17, sind auf der Ordinate die Schlierenstärken in Teilstrichen des Okularmikrometers, auf der Abszisse die Brechungsindexunterschiede in Einheiten der 4. Dezimale aufgetragen.

2. Zusammenhang zwischen Schlierenstärke und Konzentration von Peptonlösungen.

Nach E. Kupelwieser[39] ruft die Auflösung von 0·1% Pepton (e carne, Merck) eine n_D-Zunahme von 0·00017—0·00019 hervor. Eine aus käuflichem Pepton siccum hergestellte Lösung von 1 *g* in 100 cm^3 0·1%iger Salzsäure ergab einen Unterschied im Brechungsindex von 0·0018 gegenüber dem Lösungsmittel. Die Verdünnung der Lösung geschah gleichfalls mit 0·1%iger Salzsäure, die bei der Messung der Schlierenstärke als Standprobe diente. Der Brechungsexponent der Fließproben wurde im schon oben erwähnten Abbe-Refraktometer bestimmt. (Kolonne 2 der Tabelle 15). Der Unterschied in den Brechungsexponenten zwischen Fließ- und Standprobe ist in Kolonne 3 der Tabelle 15 ersichtlich. Die mit „×" bezeichneten Werte sind die errechneten Kurvenpunkte, entnommen der Kolonne 5, 6 und 7 und der Eichkurve (Fig. 17). Die experimentell bestimmten Werte sind mit ○ bezeichnet (Kolonne 2, 3, 4). Die Schlierenstärke *J* ist der Mittelwert aus vier Bestimmungen, welche untereinander eine maximale Abweichung von ± 1 Teilstrich aufweisen. S. Fig. 18.

Tabelle 15.

Lösung[40]	Beobachtete Werte ○			Berechnete Werte ×		
	n_D^{20}	Δn_D	J	n_D^{20}	Δn_D	J
0·1% HCl	1·3331	—	—	—	—	—
0·05 Pepton	1·3332	0·0001	11	1·33319	0·00009	10
0·1 „	1·3333	0·0002	14·4	1·33328	0·00018	13·6
0·2 „	1·3335	0·0004	18	1·33346	0·00036	17·3
0·25 „	1·3336	0·0005	20	1·33355	0·00045	19
0·3 „	1·3337	0·0006	21	1·33364	0·00054	20·5
0·4 „	1·3339	0·0008	22·5	1·33382	0·00072	22·2
0·5 „	1·3340	0·0009	24	1·3340	0·0009	24
0·6 „	1·3341	0·0010	25	1·33418	0·00108	25·8
0·7 „	1·3343	0·0012	27	1·33436	0·00126	27·6
0·8 „	1·3345	0·0014	28·3	1·33454	0·00144	29·5
0·9 „	1·3347	0·0016	30	1·33472	0·00162	31·2
1 „	1·3349	0·0018	33	1·3349	0·0018	33

[39] Biochem. Ztschr. *131*, 1922, S. 471.

[40] Die Angabe des Peptongehaltes erfolgt in *gr* Pepton in 100 cm^3 Lösung.

Auf der Ordinate sind die Schlierenstärken aufgetragen, die Schlierenstärke J ist gleich 40 minus λ. Auf der Abszisse sind die Konzentrationen der Peptonlösungen (in Grammen Pepton in 100 cm^3 Lösung) aufgetragen.

Aus den Tabellen und Kurven ist ersichtlich, daß sich die Resultate der Schlieren- und die der Refraktometermethoden decken.

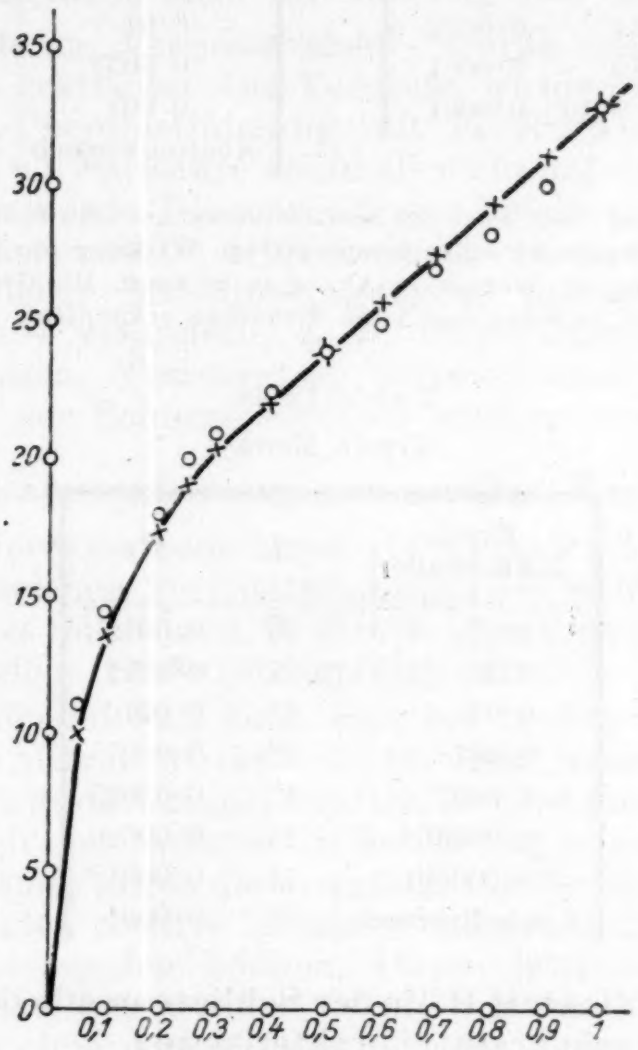


Fig. 18.

3. Vergleich der Wirksamkeit von drei verschiedenen Pepsinsorten.

a) Azidolpepsin „P. A.“, b) Pepsin aus einer Apotheke „P. R.“, c) Pepsinum abs. Merck „P. M.“.

Für diese drei Pepsine wurden die Pepsineinheiten nach der Methode Groß[41] bestimmt, bei welcher folgende Werte gefunden wurden: „P. A.“ = 67, „P. R.“ = 500, „P. M.“ = 16·700.

In den Tabellen 16, 17 und 18 erfolgt die Konzentrationsangabe des Pepsins in g Fermentpräparat in 100 cm^3 Lösung, J ist der aus 6 Werten entnommene abgerundete Mittelwert der Schlierenstärke, Δn der folgenden Tabellen wurde der Eichkurve (Fig. 17) entnommen.

[41] O. Groß, Berl. klin. Wochenschr. Nr. 13, 1903, S. 643; zit. nach P. Rona, Praktikum der physiolog. Chemie, I. Fermentmethoden, Berlin 1926, S. 222; siehe auch O. Groß, Über den Wert der käuflichen Pepsinpräparate. Dtsch. med. Wchschr. 45, 1919, S. 823. Als Pepsineinheit wird diejenige Menge Pepsinlösung oder Magensaft

Tabelle 16.
Azidolpepsin

Pepsin-konzentration	J	Δn
1	21	0·0006
0·1	17	0·00035
0·05*	14	0·0002
0·01	10	0·0001
Kontrollversuch	9 10	0·0001

Tabelle 17.
Gewöhnliches Pepsin (a. d. Apotheke)

Pepsin-konzentration	J	Δn
1	26	0·0011
0·1	23	0·0008
0·01	18	0·0004
0·005*	14	0·0002
0·001	10	0·0001
Kontrollversuch	10	0·0001

Anmerkung: Der Wert des Kontrollversuches (die Stärke jener Schliere, die nicht mehr als Ausdruck einer fermentativen Wirkung anzusehen ist) ist von den jeweils beobachteten Werten in Abzug zu bringen. Die Grenze der Fermentwirkung wird in den Tabellen durch ein Sternchen erkenntlich gemacht.

Tabelle 18.
Pepsin Merck

Pepsin-konzentration	J	Δn
1	30	0·0015
0·1	27	0·0012
0·01	25	0·0010
0·001	22	0·0007
0·0001	17	0·00035
0·00001*	14	0·00020
0·000001	11	0·00012
Kontrollversuch	9	0·0001

Man kann also mit Hilfe der Schlierenmethode die verschiedenen Fermentpräparate charakterisieren.

Eine annähernde Beziehung zwischen den Resultaten der Schlierenmethode und denen der Methode Groß kann man erhalten, wenn man nach der einen und anderen Methode die geringsten Mengen des Fermentpräparates, die noch wirksam sind, ermittelt und miteinander vergleicht.

Nach der Schlierenmethode (Versuchsdauer 30 Minuten, mit 2 *mg* Fibrin als Substrat) wird eine Schliere von der Stärke 14 ($\Delta n_D = 0{\cdot}0002$) durch 100 μg „P. A.“, 10 μg „P. R.“ oder 0·02 μg „P. M.“ hervorgerufen. Die Wirkungen stehen im Verhältnis: **1 : 10 : 5000.**

Nach der Methode Groß (Versuchsdauer: 15 Minuten, 10 *mg* Kasein als Substrat) wird das Substrat durch 15.000 μg

angenommen, die gerade noch 10 cm^3 einer 1 ‰igen, sauren Kaseinlösung so zu verdauen imstande ist, daß nach Zusatz einer 20%igen Lösung von Natriumazetat keine Trübung mehr auftritt; die Abbauprodukte des Kaseins bleiben in Lösung.

„P. A.“, 2000 μg „P. R.“ oder 60 μg „P. M.“ vollständig abgebaut. Die Wirkungen stehen im Verhältnis: **1 : 7 : 250.**

Eine Anzahl von Versuchen, über die im einzelnen nicht berichtet werden soll, hatte das Studium des zeitlichen Verlaufes der Verdauung zum Gegenstand; es sei zusammenfassend bemerkt, daß sie befriedigend verliefen und die Brauchbarkeit der Schlierenmethode auch für diese Zwecke erwiesen.

Bei weiteren Versuchsreihen wurde mit koaguliertem Hühnereiweiß gearbeitet. Die Versuche wurden dadurch erleichtert, daß (in Übereinstimmung mit E. Kupelwieser und O. Rösler, l. c.) Salzsäure allein als nicht auf das Substrat wirkend befunden wurde. Die gewonnenen Erfahrungen lassen auch in bezug auf koaguliertes Hühnereiweiß erkennen, daß der Einfluß verschiedener Milieubedingungen, welche die Aktivität eines Fermentes verändern, z. B. ($H^{\cdot}$)-Konzentration, Gegenwart von Salzen, Temperatur, Giftwirkungen, in einfacher Weise mittels der Schlierenmethode studiert werden kann.

Zusammenfassung zum zweiten Kapitel.

Die Schlierenmethode bietet ein einfaches Hilfsmittel beim Studium von solchen Fermentprozessen, bei welchen ein an sich schwer lösliches Substrat, z. B. Fibrin oder koaguliertes Hühnereiweiß, in lösliche Stoffe übergeführt wird.

Im einfachsten Fall kann man bei kräftig wirkenden Fermenten die Schlieren direkt vom Substrat ausgehen sehen; ist die Fermentwirkung weniger kräftig, so wird die Fermentlösung längere Zeit mit dem Substrat in Berührung gebracht und die gewonnene Lösung gegen die ursprüngliche Fermentlösung fließen gelassen; es treten positive fallende Schlieren auf, die gegebenenfalls gemessen werden können. Dieses letztere Verfahren ist namentlich dann anzuwenden, wenn, wie im Falle Fibrin, das Substrat auch ohne eigentliches Ferment angegriffen wird.

DRITTES KAPITEL.

Über Schlieren, die beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen (D-Schlieren).

Von Edgar Schally.

Einleitung.

Außer den Schlieren, die infolge eines Brechungsunterschieds zwischen Fließ- und Standprobe entstehen, beschäftigten uns in der letzten Zeit namentlich auch Schlieren, die beim Zusammenfließen gleichbrechender Flüssigkeiten zustande kommen. Tritt beim Zusammentreffen solcher Flüssigkeiten ein Konzentrationsausgleich, eine Wärmetönung usw. auf, dann wird natürlich die Mischungszone eine Änderung des Brechungsvermögens aufweisen und eine Schliere wird sichtbar werden.

Auf diese Weise lassen sich mit Hilfe des Schlierenmikroskopes Vorgänge verfolgen, und wir glauben, daß die Schlierenmethode auch in dieser Hinsicht eine Ergänzung der refraktometrischen und interferometrischen Methoden bilden kann.

Es darf nicht vergessen werden, daß eine Schliere in der Regel nicht als Folge einer einzigen Ursache aufzufassen ist, man wird sie vielmehr als Resultierende einer Reihe von Faktoren zu betrachten haben, die sich gewissermaßen in einem Kräftespiel befinden. Der Experimentator hat es in der Hand, durch Wahl der entsprechenden Versuchsbedingungen etwa unerwünschte Einflüsse (z. B. mechanische Vorgänge, die sich beim Ausströmen aus der Kapillare abspielen und Schlieren auslösen können, Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe oder eine Wechselwirkung zwischen beiden) so weit abzuschwächen, daß sie zu vernachlässigen sind.

Bei unseren bisherigen Untersuchungen dienten die Schlieren als Kriterium für den Konzentrationsunterschied bzw. Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe. Es galt daher, unter Versuchsbedingungen zu arbeiten, bei welchen keine falschen Schlieren beobachtet wurden. Da die in Betracht kommenden Flüssigkeiten außerdem nicht merkbar aufeinander wirkten, wurden die Schlieren in der Tat nur durch den Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe verursacht. In manchen anderen Fällen mag es schwierig sein, aus einer Schliere Rückschlüsse auf die Ursache zu ziehen. Daß man unter diesen Umständen bisher eine gewisse Scheu hatte, die Schlierenmethode analytisch auszuwerten, erscheint begreiflich.

I. Beobachtung von Schlieren gleichbrechender Lösungen.

A. Lösungen anorganischer Salze, Harnstofflösungen.

1. Fließen gleichbrechende Lösungen verschiedener Salze zusammen, so beobachtet man im allgemeinen eigenartige Schlieren, die vermutlich auf Diffusionserscheinungen zurückzuführen sind. Die Versuche wurden so angestellt, daß man zuerst ziemlich konzentrierte wässerige Lösungen bereitete und diese durch Verdünnen auf einen Brechungsindex von etwa 1·338 brachte. Zur Ermittlung des n_D diente das Abbe-Refraktometer. Die konzentriertere von den beiden Lösungen wurde hierauf so lange verdünnt, bis die Brechungsindizes auf 1—2 Einheiten der vierten Dezimale übereinstimmten. (Die Konzentrationen der gleichbrechenden Lösungen sind natürlich verschieden.) Dem gewählten Brechungsindex entsprechen 2·5—4·5%ige Lösungen, die erstere Zahl bezieht sich z. B. auf Mangansulfat, die zweite auf Natriumnitrat. Um völlig sicher zu sein, daß Fließ- und Standprobe so weit gleichbrechend waren, daß der Brechungsunterschied für sich allein keine Schlieren hervorrufen konnte, wurden die Lösungen noch weiter unter Zuhilfenahme des Flüssigkeitsinterferometers gleichgestellt.

Befinden sich in der linken und rechten Kammerhälfte der 40-*mm*-Interferometerkammer Lösungen desselben Salzes, so sind beim Zusammenfließen einer Probe aus der rechten und linken Kammerhälfte im Schlierenmikroskop bei einer Konzentrationsdifferenz, die etwa 200 Trommelteilen des Interferometers entspricht, noch keine Schlieren zu sehen. Erst bei etwa 240 *TT* tauchen die Schlieren auf, doch sind sie selbst bei 500 *TT* immer noch schwach. Gleicht man also mittels des Interferometers in der 40-*mm*-Kammer auf etwa 100 *TT* an, so ist eine Beobachtung von Schlieren infolge eines Brechungsunterschiedes zwischen beiden Proben ausgeschlossen. Das Angleichen auf wenigstens 100 *TT* war bei allen betrachteten Salzlösungen möglich, und an Hand des Refraktometers wurde kontrolliert, ob bei Verwendung von Lösungen verschiedener Salze Interferometer- und Refraktometerangaben gleichsinnig waren. Da die Bildung falscher Schlieren durch Einhaltung der schon beschriebenen Arbeitsweisen ausgeschaltet wurde, konnten die beim Zusammenfließen gleichbrechender Lösungen erhaltenen Schlieren lediglich durch Vorgänge zustande kommen, die sich in den Mischungszonen der beiden Flüssigkeiten abspielten.

Wir nennen diese Art von Schlieren **„D-Schlieren“** [42]. Ihr Auftreten beweist, daß die Schlierenmethode (in optischer Beziehung) Aufschlüsse gelegentlich noch dort geben kann, wo das refraktometrische Verfahren versagt [43].

2. Von den einfachen positiven und negativen Schlieren unterscheiden sich die D-Schlieren deutlich, wie der Vergleich von Fig. *c* mit Fig. *d*, Taf. I, lehrt.

Während die Kontur bei der einfachen positiven und negativen Schliere dadurch entsteht, daß sich die Schliere einerseits hell, anderseits dunkel vom Hintergrund abhebt, macht die Kontur einer D-Schliere beiderseits den Eindruck einer selbständigen Schliere mit negativer oder positiver Schattierung. Beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe verändert sich erstens, wie zu erwarten ist, die Fließrichtung der Schliere, indem z. B. aus einer fallenden Schliere eine steigende wird, zweitens aber auch die Schattierung, die sich umkehrt.

Das ständige Ineinanderströmen der Flüssigkeiten und die damit verbundene ständige Erneuerung des Materials an den Grenzzonen beider Flüssigkeiten ist, wie Versuche unter anderen Bedingungen lehrten, zwar für den Habitus dieser Schlieren, aber nicht für ihr Zustandekommen wesentlich.

Derartige Erscheinungen konnten wir beim Zusammenfließen folgender gleichbrechender Lösungen beobachten, wobei bemerkt sei, daß zunächst nur die Fließrichtung, die Schattenverteilung der Konturen, die sich vom linken und rechten Kapillarrand abheben, und endlich gröbere Unterschiede in der Schlierenstärke berücksichtigt wurden (vgl. die Tabelle).

[42] Es ist vorläufig unwesentlich, ob das „D“ den Zusammenhang mit der Erscheinung (Doppelschliere) oder den Zusammenhang mit der nach unserer Meinung wichtigsten Ursache (Diffusion) andeuten soll. In Wirklichkeit mag auch hier eine ganze Reihe von Vorgängen mitspielen, wie Hydrolyse, Änderung in der Dissoziation usw.

[43] Vgl. die I. Mitteilung, S. 272.

Tabelle 19.

Fließprobe Lsg. von	Standprobe Lsg. von	Brechungsindex der Lösungen	Fließrichtung	Schattierung[44]	Stärke
$NaNO_3$	KCl	(n_D^{18} 1·3391)	fallend	H, D — H, D	stark
KCl	$NaNO_3$	(n_D^{18} 1·3391)	steigend	D, H — D, H	„
NaCl	$MgCl_2$	(n_D^{18} 1·3391)	fallend	D, H — D, H	sehr stark
$MgCl_2$	NaCl	(n_D^{18} 1·3391)	steigend	H, D — H, D	„ „
KCl	$MgCl_2$	(n_D^{18} 1·3375)	fallend	D, H — D, H	mittel
$MgCl_2$	KCl	(n_D^{18} 1·3375)	steigend	H, D — H, D	„
KCl	$MnSO_4$	(n_D^{18} 1·3361)	steigend	D, H — D, H	sehr stark
$MnSO_4$	KCl	(n_D^{18} 1·3361)	fallend	H, D — H, D	„ „
NaCl	$MnSO_4$	(n_D^{20} 1·3360)	steigend	D, H — D, H	sehr stark
$MnSO_4$	NaCl	(n_D^{20} 1·3360)	fallend	H, D — H, D	„ „
K_2SO_4	$MgCl_2$	(n_D^{19} 1·3364)	fallend	D, H — D, H	schwach
$MgCl_2$	K_2SO_4	(n_D^{19} 1·3364)	steigend	H, D — H, D	„
KCl	K_2SO_4	(n_D^{18} 1·3370)	steigend	D, H — D, H	mittel
K_2SO_4	KCl	(n_D^{18} 1·3370)	fallend	H, D — H, D	„
NaCl	K_2SO_4	(n_D^{18} 1·3366)	steigend	D, H — D, H	mittel
K_2SO_4	NaCl	(n_D^{18} 1·3366)	fallend	H, D — H, D	„
NaCl	KCl	(n_D^{23} 1·3379)	steigend	H, D — H, D	schwach
KCl	NaCl	(n_D^{23} 1·3379)	fallend	D, H — D, H	„
NaCl	$NaNO_3$	(n_D^{16} 1·3386)	kaum wahrnehmbare Schlieren		
$NaNO_3$	NaCl	(n_D^{16} 1·3386)			
$Al_2(SO_4)_3$	$MnSO_4$	(n_D^{18} 1·3361)	steigend	H, D — H, D	schwach
$MnSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	(n_D^{18} 1·3361)	fallend	D, H — D, H	„
$NaNO_3$	$MnSO_4$	(n_D^{18} 1·3358)	fallend, dann steigend	D, H — D, H	stark
$MnSO_4$	$NaNO_3$	(n_D^{18} 1·3358)	steigend, dann fallend	H, D — H, D	„
NaCl	Harnstoff	(n_D^{23} 1·3362)	fallend	kaum wahrnehmbare Schlieren	
Harnstoff	NaCl	(n_D^{23} 1·3362)	steigend		
KCl	Harnstoff	(n_D^{17} 1·3365)	fallend	D, H — D, H	mittel
Harnstoff	KCl	(n_D^{17} 1·3365)	steigend	H, D — H, D	„
$NaNO_3$	Harnstoff	(n_D^{18} 1·3365)	fallend	sehr schwache Schlieren	
Harnstoff	$NaNO_3$	(n_D^{18} 1·3365)	steigend		
$MgCl_2$	Harnstoff	(n_D^{19} 1·3360)	fallend	H, D — H, D	mittel
Harnstoff	$MgCl_2$	(n_D^{19} 1·3360)	steigend	D, H — D, H	„
$MnSO_4$	Harnstoff	(n_D^{17} 1·3362)	fallend	H, D — H, D	stark
Harnstoff	$MnSO_4$	(n_D^{17} 1·3362)	steigend	D, H — D, H	„
$Al_2(SO_4)_3$	Harnstoff	(n_D^{19} 1·3361)	fallend	H, D — H, D	stark
Harnstoff	$Al_2(SO_4)_3$	(n_D^{19} 1·3361)	steigend	D, H — D, H	„

[44] D bedeutet dunkel, H bedeutet hell. Die Verteilung hell—dunkel wird stets auf den unscharfen Schatten bezogen. Der zweite Schatten ist im Gesichtsfeld nicht sichtbar, zur Ablenkung diente bei diesen Versuchen kein Tubusspalt, sondern eine einseitig vorzuschiebende Blende nach W. Krämer. Vgl. Anm. 3 d. I. Mitt.

Aus der Tabelle erkennt man erstens, daß bei den D-Schlieren eine Regelmäßigkeit in der Weise vorhanden ist, daß die beiden Konturen einer Schliere stets im gleichen Sinne schattiert sind und zweitens, daß eine Umkehrung in der Schattenfolge auftritt, wenn Fließ- und Standprobe vertauscht werden. — Zu weiteren Schlußfolgerungen allgemeiner Art reicht das vorhandene Material wohl nicht hin; es ist aber ersichtlich, daß individuelle Verschiedenheiten bei den einzelnen Stoffpaaren für das Schlierenphänomen maßgebend sind, und wir hoffen, daß man diese Verschiedenheiten noch weiter verwerten können wird.

B. Schlieren beim Neutralisationsvorgang.

Anders geartete Schlieren wie oben erhält man beim Zusammenfließen von Säure und Lauge. Die Versuche (Fig. *e*, *f*, *g*, *h*, Taf. I, II) wurden mit etwa normaler Salzsäure und der gleichbrechenden etwa 0·7 normalen Natronlauge ausgeführt.

Um die beiden Schlieren, Fig. *e* und *f*, mit verschiedener Fließrichtung in vergleichbarer Gestalt zu haben (Bewegung der Schliere entlang der Kapillare oder weg von ihr), wurden in Fig. *g* und *h* U-förmig gebogene Kapillarspitzen verwendet. Beim Betrachten von Fig. *e* hat man den Eindruck, als ob eine positive Schliere von einer negativen umhüllt wäre. Vertauscht man Fließ- und Standprobe, so ändert sich zwar die Fließrichtung, aber die Schattenverteilung der Schliere bleibt dieselbe, wieder scheint eine positive Schliere von einer negativen umhüllt zu sein. Diese Erscheinung läßt sich wesentlich auf Grund der Neutralisationswärme erklären, da der Salzbildung an sich kaum ein größerer Einfluß zukommen dürfte.

1. Wenn die Säure zu Lauge fließt, so werden die stark erwärmten Schichten, da sie schwächer als die Umgebung brechen, zu einer negativen Schliere Anlaß geben; die Erwärmung kann jedoch nicht bis ins Innerste vordringen, da stets neue Probelösung zufließt, die mit der umgebenden Standprobe gleichbrechend ist. Dieser noch nicht erwärmte Teil der Fließprobe wird sich von dem erwärmten Mantel positiv abheben, so daß als Gesamterscheinung eine negative Schliere resultiert, die eine positive umhüllt. Ein ähnliches Bild wie Fig. *g* liefert die Schliere einer Sparflamme, die man im großen Toepler-Apparat beobachtet.

2. Wenn umgekehrt Lauge zu Säure fließt, so tritt wesentlich dieselbe Erscheinung auf, d. h. Erwärmung des äußeren Teiles des zufließenden Strahles bei der Neutralisation mit der Standprobe und Sinken des Brechungsindex an diesen Stellen. Die Schattenverteilung kann sich also hier beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht umkehren. Daß die Form der Schliere Fig. *e* nicht gleich jener von Fig. *h* und jene von Fig. *f* nicht ähnlich der Schliere Fig. *g* ist, darf nicht wundernehmen, wenn man die verschiedene Zähigkeit von Lauge und Säure u. a. in Erwägung zieht.

Vom Zustandekommen dieser D-Schlieren kann man sich mit Hilfe folgender Überlegungen ein Bild verschaffen. 1. Denken wir uns durch eine Schliere, wie man sie beim Neutralisieren beobachtet, einen (Horizontal-)Schnitt, so werden wir im wesentlichen folgende Zonen unterscheiden können. Siehe Fig. 19.

Der innerste Kreis umschließt die noch unveränderte Fließprobe, die mit der Standprobe, welche der äußerste Kreisring darstellen mag, gleichbrechend ist. Der mittlere schraffierte Ring stellt die schwächer brechende erwärmte Mischungszone dar. Unter diesen Umständen erscheint

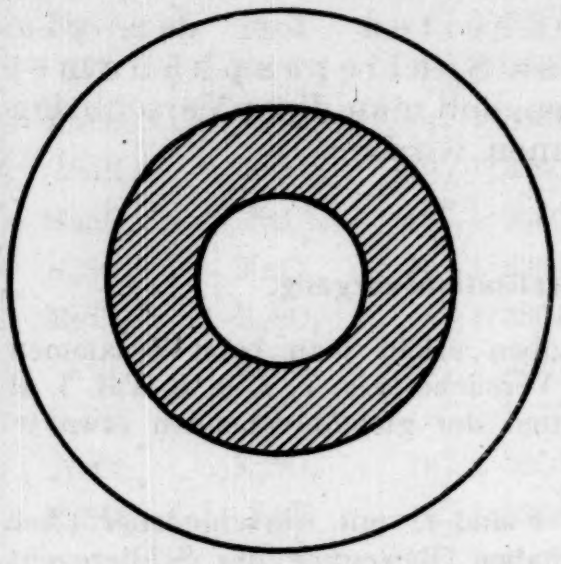


Fig. 19.

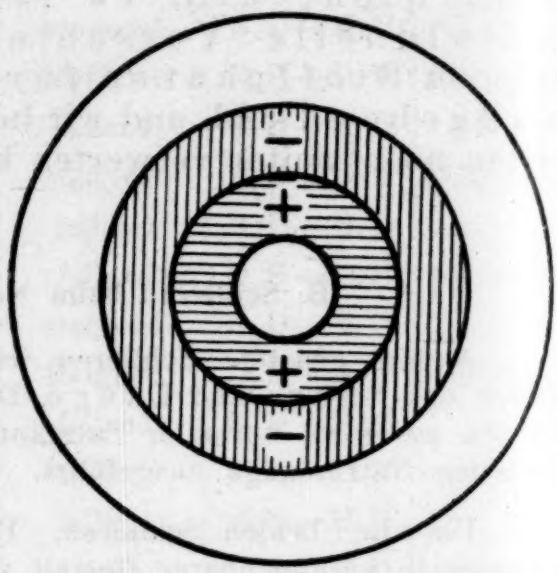


Fig. 20.

natürlich, im Einklang mit dem Versuchsergebnis, eine Umkehrung der Schattierung der Schliere beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht möglich.

2. Eine Umkehrung in der Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe ist nur denkbar, wenn der mittlere Ring aus wenigstens z w e i voneinander verschieden brechenden Zonen besteht. Das Schema einer solchen Schliere zeigt Fig. 20.

Der kleinste Kreis umschließt wieder den noch unveränderten Teil der Fließprobe, der äußerste (weiße) Kreisring stellt die Standprobe dar. Die innere Zone des schraffierten Ringes breche beispielsweise das Licht stärker, die äußere desselben schwächer als die Fließ- und Standprobe, die, wie gesagt, als gleichbrechend angenommen sind. Dementsprechend sind in der Fig. 20 die fraglichen Zonen mit + und — bezeichnet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß derartige Zonen dadurch entstehen, daß ein schwächer brechender Bestandteil rascher in die Umgebung wandert als ein stärker brechender oder umgekehrt. Vertauscht man hier Fließ- und Standprobe, so muß selbstverständlich (vgl. die Versuche mit Salzlösungen) eine Umkehrung der Schattierung erfolgen. Genaueres später.

C. Versuche mit gleichbrechenden organischen Flüssigkeiten.

Es war schließlich von Interesse, noch zu erfahren, wie sich gleichbrechende organische Flüssigkeiten beim Zusammenfließen verhalten.

1. Gleichbrechende Lösungen stereoisomerer Weinsäuren geben beim Zusammenfließen keine im Schlierenmikroskop wahrnehmbare Schlieren.

2. Bei den übrigen organischen Flüssigkeiten, die wir untersuchten, wurde zunächst von einem Stoff *A* und einem Stoff *B* jene Mischung hergestellt, die mit einem dritten Stoff *C* möglichst gleichbrechend war. Beim Angleichen des Brechungsvermögens mußte man sich hier mit dem Abbe-Refraktometer begnügen, da die Dispersion der Lösungen so verschieden war, daß man das Interferometer nicht mehr zum Gleichstellen verwenden konnte.

Infolge dieser Umstände besitzen die Schlieren farbige Ränder. Die Schlieren sind durchwegs sehr stark und haben manchmal Ähnlichkeit mit den schon beschriebenen D-Schlieren. Wenn beim Zusammenfließen Entmischungserscheinungen auftreten, zeigen sich manchmal eigentümliche Turbulenzphänomene, wie z. B. periodisches Zucken und Pulsieren (s. u.).

In Fig. *i*, *k* (Taf. II) sind Schlieren abgebildet, die man beim Zusammenfließen von Chloroform und einer gleichbrechenden Mischung von Toluol und Essigester erhält. Die Figuren sind nicht imstande, ein völlig richtiges Bild der Schlieren zu geben, da diese, wie gesagt, stark gefärbt sind (links rot, rechts blau). Eingehendere Versuche mit homogenem Licht sind geplant.

Der Versuch Fig. *i* hat, wie bemerkt, dieselbe Fließprobe und dieselbe Standprobe wie jener von Fig. *k*. Die Ausströmöffnungen der Kapillaren sind jedoch verschieden groß. In Fig. *k* fließt das Chloroform viel rascher zu als in Fig. *i*. (Die Flecken in den Figuren *i* und *k* sind Flüssigkeitströpfchen an der Küvettenwand, die sich infolge einer Entmischung absondern.) Das Auftreten der beiden seitlichen Schlierenäste, die, von unten kommend, sich nach außen biegen (Fig. *k*), ist vielfach bei schwer mischbaren Flüssigkeiten zu bemerken und wurde schon von R. Rašin bei den Versuchen mit dem Konstantsiedegemisch Benzol-Alkohol beobachtet. Da das Angleichen des Brechungsvermögens nur im Refraktometer erfolgen konnte, war zu befürchten, daß die Ursache der Schlieren nicht allein die Wechselwirkung zwischen Fließ- und Standprobe, sondern auch ein geringer Brechungsunterschied zwischen beiden sein könnte. Der Brechungsunterschied kann aber höchstens 1×10^{-4} bis 2×10^{-4} betragen. Dadurch verursachte Schlieren sind so schwach, daß sie nicht imstande sind, die in den Figuren *i* bis *m* gezeigten Schlieren in ihrem Charakter zu beeinflussen.

Ähnliche Beobachtungen wurden beim Mischen von *m*-Xylol mit einem refraktometergleichen Gemisch von Benzol und Toluol gemacht. (Fig. *l* und *m*.) Die Schlieren sind gleichfalls stark farbig (rotblau).

Ferner wurden folgende refraktometergleiche Flüssigkeiten untersucht:

Tabelle 20.

Fließprobe	Standprobe	Befund
Toluol	Benzol mit Essigester	steigende H-, D- — H-, D-Schliere
Benzol mit Essigester	Toluol	fallende H-, D—H-, D-Schliere
Chloroform Azeton mit Benzol	Azeton mit Benzol Chloroform	starke, sehr turbulente Schlieren, dann Trübung der Flüssigkeit infolge Entmischung
Chloroform Toluol mit Azeton	Toluol mit Azeton Chloroform	fallende / steigende } sehr starke Schliere Entmischung des Systems beim Zusammenfließen
Toluol mit Essigester	Chloroform	steigende, sehr starke Schliere

II. Identitätsprüfung bei gleichbrechenden Flüssigkeiten, die keine Schlieren geben.

Im folgenden möchten wir zeigen, wie man unsere Beobachtungsmethode zur Identitätsbestimmung für solche Flüssigkeiten verwenden kann, die beim Zusammenfließen keine Schlieren mehr geben. Dabei wird vorausgesetzt, daß noch hinreichende Unterschiede im spezifischen Gewicht der beiden Proben vorhanden sind. Gleichbrechende Flüssigkeiten müssen, wenn sie identisch sind, natürlich auch gleiches spezifisches Gewicht haben. Geben Fließ- und Standprobe keine Schlieren, so läßt sich natürlich auch eine Differenz in der Dichte zwischen beiden Flüssigkeiten (die als farblos angenommen werden) n i c h t erkennen, da eine derartige Beobachtung eben Schlieren voraussetzt. Verändert man das Brechungsvermögen von Fließ- oder Standprobe durch Zusatz eines dritten Stoffes, der zwar das Brechungsvermögen stark beeinflußt, aber nur in geringem Maße die Dichte der Proben verändert, so kann ein ursprünglich vorhandener Dichteunterschied zwischen den fraglichen Lösungen an den nunmehr entstehenden Schlieren erkannt werden. Die durch die Änderung des Brechungsindex verursachte, nur ganz geringe Dichteänderung darf nicht größer sein als die ursprünglich vorhandene Differenz in den Dichten.

Die v e r s c h i e d e n e F l i e ß r i c h t u n g der optisch gleich orientierten und gleich starken Schlieren ist hier das Kriterium für die Verschiedenheit von Fließ- und Standprobe.

Die Fließrichtung (und damit ein Unterschied des spezifischen Gewichtes) läßt sich auch mit Hilfe schwebender Teilchen in der Flüssigkeit feststellen, wie sie sich häufig in nicht zentrifugierten Lösungen als kleine Unreinheiten vorfinden. Diese schwebenden Teilchen sieht man im Schlierenapparat sehr schön.

Endlich könnte man an eine Erweiterung dieser Art von Identitätsprüfung auf feste Stoffe denken. Stellt man von den fraglichen Substanzen mittels des gleichen Lösungsmittels Lösungen her, die dasselbe spezifische Gewicht haben, so dürfen bei identischen Lösungen keine Schlieren beim Zusammenfließen entstehen. Stellt man unter Kontrolle des Refraktometers oder Interferometers gleichbrechende Lösungen her, so müssen diese bei Identität gleiche Dichte besitzen, was unter anderem auch in der eben beschriebenen Weise im Schlierenmikroskop festgestellt werden kann.

Für verdünnte wässerige Lösungen eignet sich z. B. Pyridin als Zusatz, da es infolge seines starken Brechungsvermögens ($n = 1{\cdot}50$) nur in ganz geringen Mengen zugesetzt werden muß und in dieser geringen Menge die Dichte des Wassers oder der wässerigen Lösung nur unbedeutend beeinflußt. Man wird natürlich nur so viel Pyridin zusetzen, daß es eben zu einer Schlierenbildung ausreicht.

In unserem Schlierenmikroskop sieht man z. B. keine Schlieren, wenn destilliertes Wasser zu Grazer Leitungswasser fließt. Versetzt man destilliertes Wasser mit so viel Pyridin, daß diese Lösung gegen reines destilliertes Wasser eben Schlieren gibt, so entfalten sich diese nur langsam und sind unverkennbar f a l l e n d. Nimmt man die Kapillare, die noch mit genügender Menge Fließprobe gefüllt ist, heraus, bringt sie an eine Küvette, die mit Leitungswasser gefüllt ist (oder saugt die eben verwendete Küvette rasch aus und füllt diese mit Leitungswasser), so beobachtet man im Schlierenapparat eine gleich starke und gleich schattierte Schliere wie früher, die sich ebenfalls nur langsam entfaltet, sich allmählich an der Stirnseite verbreitert und dann a u f s t e i g t.

Da der Pyridinzusatz im vorliegenden Fall eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes zur Folge hat, wäre man nicht zum Ziel gekommen, wenn man Leitungswasser, mit etwas Pyridin versetzt, als Prüflösung verwendet hätte. In beiden Fällen wären die Schlieren fallend. Die mit Pyridin versetzte Probe kann natürlich ebensogut als Standprobe verwendet werden. Das (farblose) Pyridin ersetzt hier gewissermaßen einen Farbstoff, durch dessen Zusatz man den Effekt ohne Schlierenapparat erzielen könnte.

Ein sehr langsames Ausströmen der Fließprobe erleichtert die Feststellung der Fließrichtung der Schlieren. Es sollen daher die Auslauföffnungen der Kapillaren eng sein (für den beschriebenen Versuch 0·07 bis 0·11 *mm* Durchmesser). Ferner soll das Flüssigkeitsniveau in der Kapillare während der Beobachtung nicht um mehr als 1—2 *cm* sinken.

Zusammenfassung zum dritten Kapitel.

Es werden jene Schlieren beschrieben, die beim Zusammenfließen gleichbrechender Lösungen erhalten werden können und die wir D-Schlieren nennen. Zur Untersuchung gelangten einerseits Lösungen starker Elektrolyte (Salzlösungen, gleichbrechende Säure und Lauge), anderseits organische Flüssigkeiten. Da zwischen Fließ- und Standprobe kein Brechungsunterschied besteht, kann man sich das Zustandekommen dieser Schlieren

nur so erklären, daß zwischen den beiden Proben irgendeine Wechselwirkung stattfindet, die zu einer Änderung des Brechungsindex der Mischungszonen führt. Die dieser Mischungszone eigene Form bedingt eine besondere Schattierung der Schlieren. An Hand des gebrachten Versuchsmaterials zeigen sich bereits gewisse Gesetzmäßigkeiten, aus denen hervorgeht, daß auch auf diesem Gebiet die Schlierenmethode eine Ergänzung der refraktometrischen und interferometrischen Methoden bilden kann.

Endlich wird in einem zweiten Teil dieses Kapitels auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, Identitätsprüfungen mit Hilfe der Schlierenmethode auch dort vorzunehmen, wo die Proben untereinander keine Schlieren mehr geben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

TAFEL I.



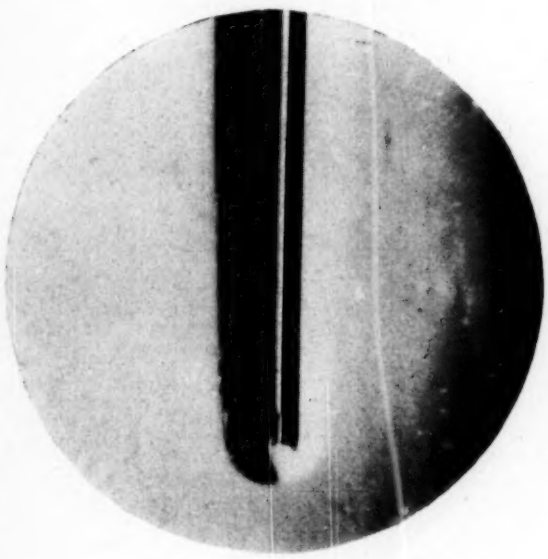
a

Fibrinflocke, die eine halbe Stunde in Salzsäure gequollen ist.



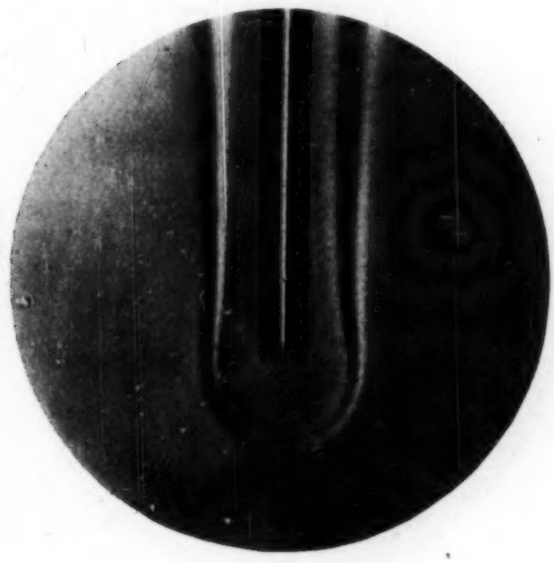
b

Etwa 15 Minuten nach erfolgtem Pepsinzusatz.



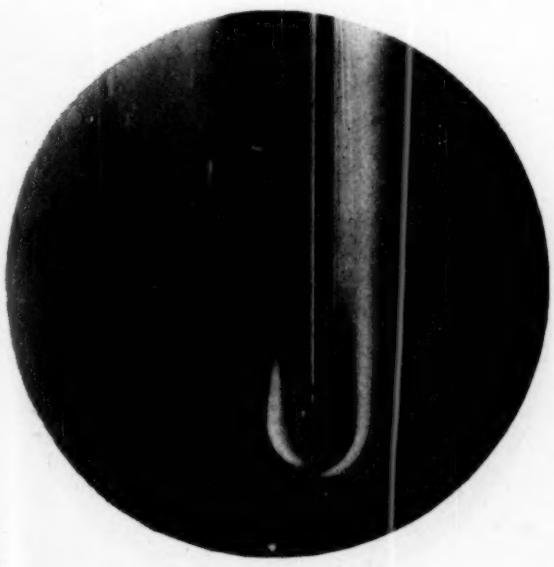
c

Starke, einfache negative Schliere.
Fließprobe: Dest. Wasser.
Standprobe: $NaNO_3$. n_D^{18} 1·3391.

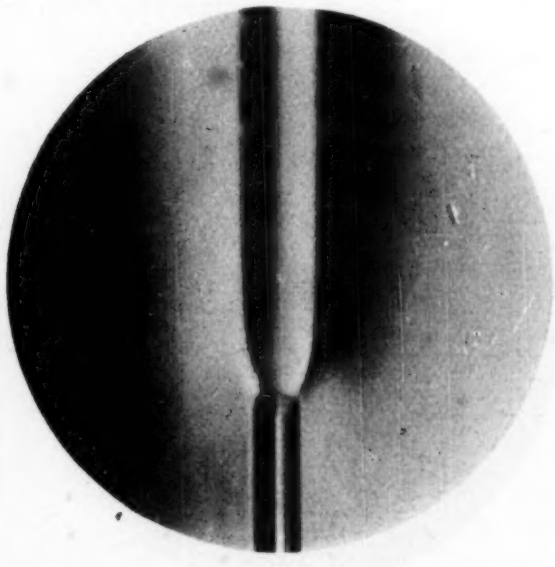


d

Steigende D-Schliere gleichbrechender Lösungen von:
Standprobe: Natriumchlorid.
Fließprobe: Magnesiumchlorid (n_D^{18} 1·3391).



e



f

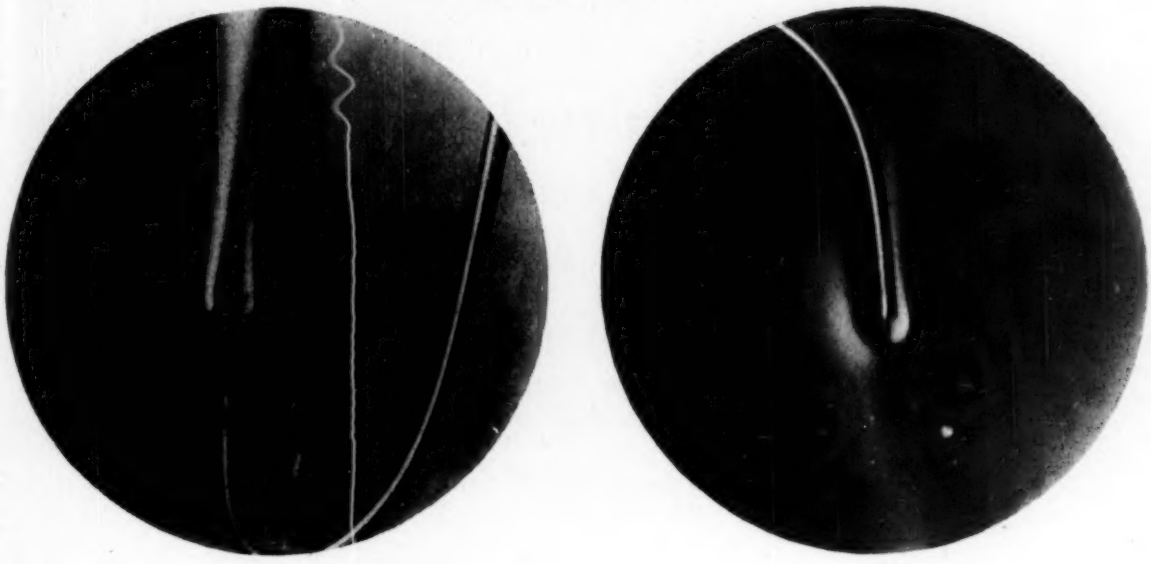
Gleichbrechende Lösungen von:

Fließprobe: Säure.
Standprobe: Lauge.

Fließprobe: Lauge.
Standprobe: Säure.

Mona

TAFEL II.



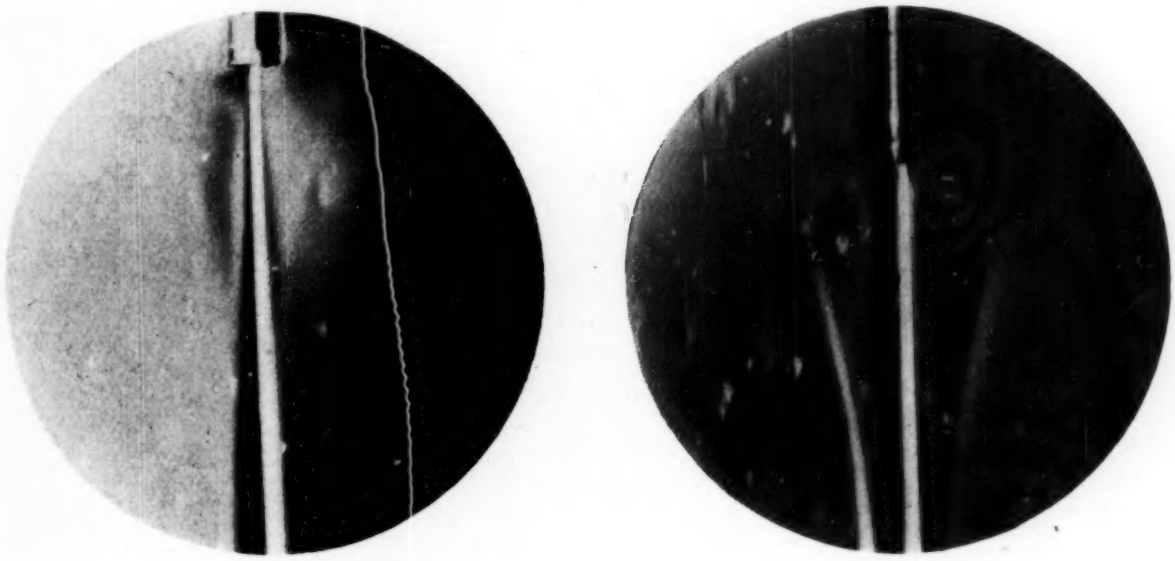
g

h

Gleichbrechende Lösungen von:

Fließprobe: Säure.
Standprobe: Lauge.

Fließprobe: Lauge.
Standprobe: Säure.



i

Fließprobe: Chloroform.
Standprobe: Toluol-Essigester.

k

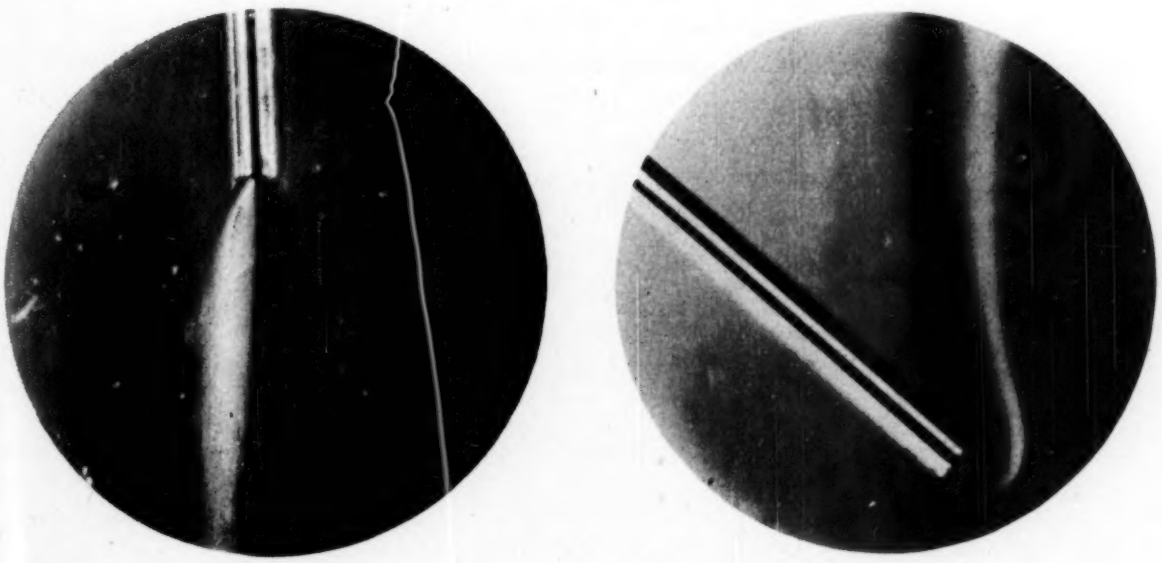
Fließprobe: Chloroform.
Standprobe: Toluol-Essigester.

Durchmesser der Ausströmöffnung:

0·04 *mm*.

0·12 *mm*.

Fließ- und Standprobe sind refraktometergleich.



l

Fließprobe: Benzol-Toluol.
Standprobe: *m*-Xylol.

m

Fließprobe: *m*-Xylol.
Standprobe: Benzol-Toluol.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXVI. Mitteilung)

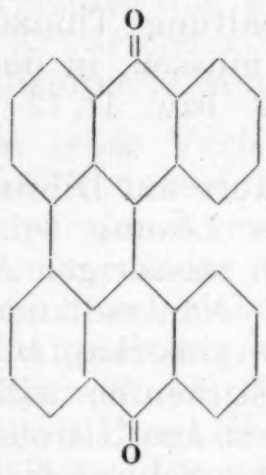
Von

Alois Zinke und Hans Kolmayr

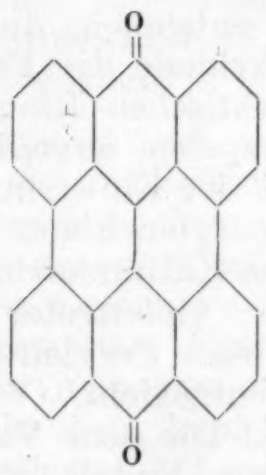
Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wenn man vom Mesobenzodianthron (I) und vom Mesonaphthodianthron (II) absieht, sind nur solche den Perylenkomplex enthaltende, höher kondensierte Ringsysteme bekannt, die an den peri-Stellen des Perylensystems Ringe aufgepfropft haben.



I



II

Die Annelierung von Ringen an den peri-Stellen gelingt leicht. Derartige Perylenabkömmlinge sind schon in größerer Zahl bekannt[1]. Wir haben Versuche unternommen, ausgehend von Perylenderivaten Ringsysteme aufzubauen, die ähnlich wie in I und II an den 1, 2- und 11, 12-Stellen Ringe an den Perylenkomplex angegliedert enthalten. Dieser Gedanke ließ sich durch Übertragung der Akridon-[2] und Thiocanthon-Synthese[3] in die Perylenreihe verwirklichen.

Als Ausgangsmaterial wählten wir die Halogenverbindungen des 3, 10-Perylenchinons, da die Halogene in diesen Derivaten an zwei der Stellen 1, 2, 11, 12- sitzen müssen[4]. Für die

[1] Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 772.
[2] Houben, a. a. O., S. 672.
[3] Houben, a. a. O., S. 689.
[4] A. Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak Wiss. Wien (IIb) *132*, 1923, S. 365.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXVI. Mitteilung)

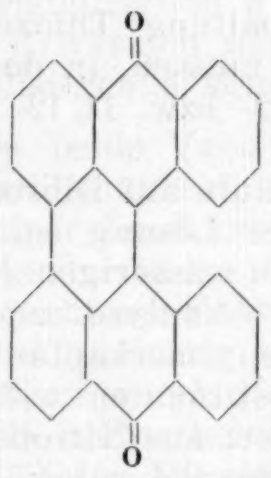
Von

Alois Zinke und Hans Kolmayr

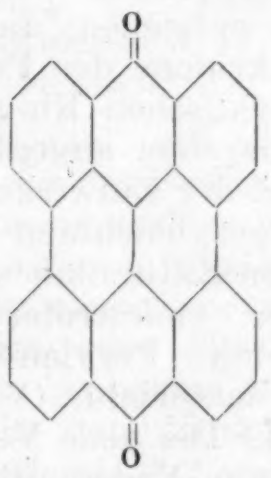
Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wenn man vom Mesobenzodianthron (I) und vom Mesonaphthodianthron (II) absieht, sind nur solche den Perylenkomplex enthaltende, höher kondensierte Ringsysteme bekannt, die an den peri-Stellen des Perylensystems Ringe aufgepfropft haben.



I



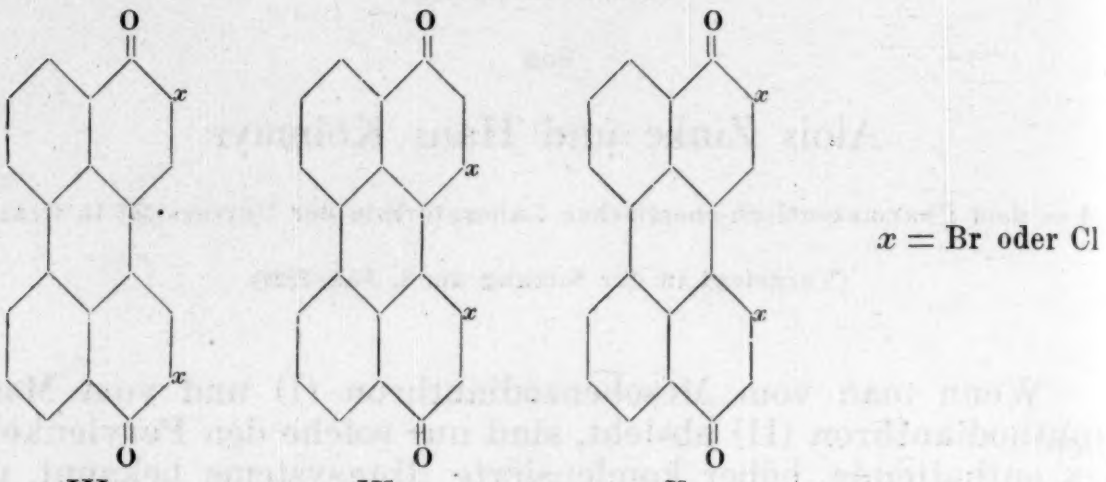
II

Die Annelierung von Ringen an den peri-Stellen gelingt leicht. Derartige Perylenabkömmlinge sind schon in größerer Zahl bekannt[1]. Wir haben Versuche unternommen, ausgehend von Perylenderivaten Ringsysteme aufzubauen, die ähnlich wie in I und II an den 1, 2- und 11, 12-Stellen Ringe an den Perylenkomplex angegliedert enthalten. Dieser Gedanke ließ sich durch Übertragung der Akridon-[2] und Thiocanthon-Synthese[3] in die Perylenreihe verwirklichen.

Als Ausgangsmaterial wählten wir die Halogenverbindungen des 3, 10-Perylenchinons, da die Halogene in diesen Derivaten an zwei der Stellen 1, 2, 11, 12- sitzen müssen[4]. Für die

[1] Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 772.
[2] Houben, a. a. O., S. 672.
[3] Houben, a. a. O., S. 689.
[4] A. Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak Wiss. Wien (IIb) *132*, 1923, S. 365.

Struktur der Dihalogenperylen-3, 10-chinone kommen, wenn sie einheitliche Verbindungen sind, ihrer Bildungsweise wegen die Formeln III, IV, V in Betracht, zwischen denen man nicht entscheiden kann.

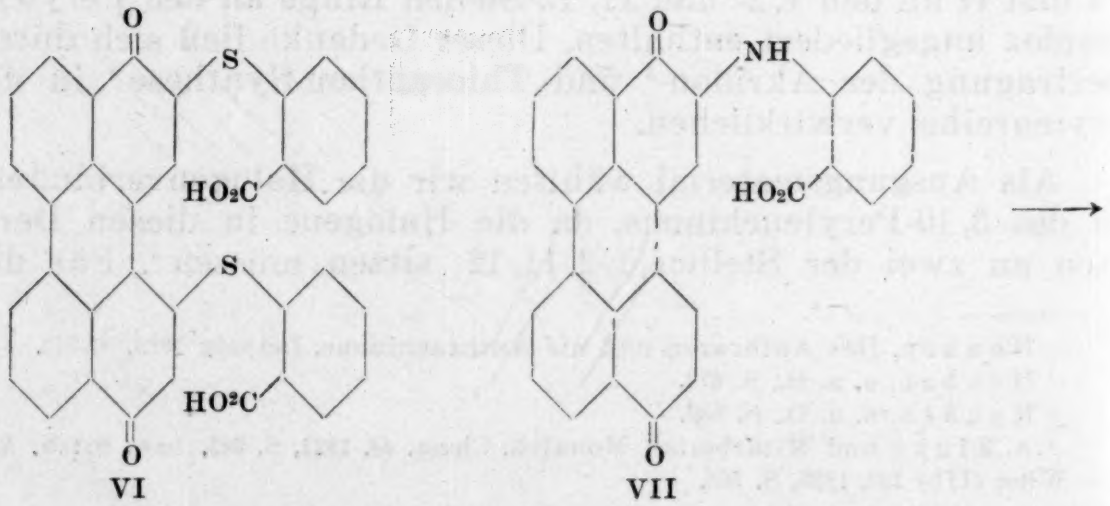


III IV V

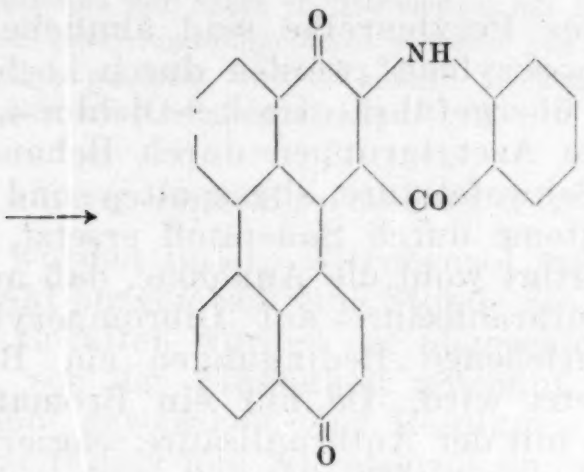
x = Br oder Cl

Gleichgültig, welche dieser Formeln zutrifft, müssen bei der Einwirkung von Thiosalizylsäure oder Anthranilsäure Säuren entstehen, die durch Wasserabspaltung Thioxanthone bzw. Akridone der Perylenreihe ergeben müssen, in denen die heterozyklischen Ringe an den Stellen 1, 2- bzw. 11, 12- an das Perylensystem angegliedert sind.

Bei der Einwirkung von Thiosalizylsäure auf Dibrom- oder Dichlorperylenchinon in amylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumkarbonat bildet sich ein in wässerigen Alkalien löslicher violettroter Körper, der der Analyse nach der erwarteten Perylen-3, 10-chinon-di-(-*o*-phenylmerkaptankarbonsäure) entspricht. (VI, Stellung der Substituenten willkürlich gewählt.) Die neue Verbindung kristallisiert aus Nitrobenzol in braunroten Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe, in Wasser, Ammoniak, Lauge mit roter Farbe lösen. Aus einer ammoniakalischen Lösung, die man allmählich mit Essigsäure ansäuert, wird Seide in violettroten Tönen gefärbt. Der Ringschluß, den wir nach verschiedenen Methoden ausführten, ergab immer amorphe, nicht küpende Produkte.



VI VII



VIII

Die Einwirkung von Anthranilsäure auf Dibrom- oder Dichlorperylenchinon bei Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumkarbonat in siedendem Nitrobenzol führt zu einer halogenfreien Perylen-3, 10-chinon-monoanilido-*o*-karbonsäure (VII, Stellung des Substituenten willkürlich gewählt), die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Säure wird durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in das gut kristallisierende Mono-akridon (VIII) verwandelt.

Da beide Verbindungen halogenfrei sind und nur einen Anthranilsäurerest enthalten, muß das zweite Bromatom des Dibromperylenchinons abgespalten worden sein. Für die Konstitution der Säure bzw. des Akridons sind zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: eine Verknüpfung zweier Perylenreste durch Abspaltung von zwei Bromatomen oder Ersatz eines Bromatoms durch Wasserstoff. Die zweite Annahme ist jedenfalls die wahrscheinlichere, da eine Reihe von Analogiefällen sowohl beim Perylen, wie auch bei anderen höheren Ringsystemen bekannt sind. G. Goldschmiedt und R. Wegscheider[5] führen als gemeinsame Eigenschaft der von ihnen beschriebenen Derivate des Pyrens (Sulfonsäuren, Nitrile, Karbonsäuren) an, daß dieselben mit großer Leichtigkeit die Substituenten unter Rücksubstitution von Wasserstoff wieder abspalten. 1-Chloranthrachinon[6] wird durch Kochen in Nitrobenzol mit Natriumazetat und Kupferpulver in Anthrachinon verwandelt, 1, 3-Dibrom-2-diazetylaminoanthrachinon[7] geht in der gleichen Reaktion in 2-Diazetyl-aminoanthrachinon über. Aus Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon[8] entsteht in der alkoholischen Kalischmelze unter Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff Methylbenzanthrachinon.

---

[5] Monatsh. Chem. *4*, 1883, S. 237, 260, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *92*, 1883, S. 237, 360.

[6] Ullmann und Minajeff, Ber. D. ch. G. *45*, 1912, S. 637.

[7] R. Scholl, Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 1700.

[8] Scholl, Seer und Zinke, Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 583, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, S. 533.

Auch in der Perylenreihe sind ähnliche Fälle bekannt. Dihalogendiaminoperylene[9] werden durch kochendes Anilin in Diaminoperylen übergeführt. Im 3, 9-Dichlor-4, 10-diazetylperylen[10] werden die Azetylgruppen durch Behandeln mit heißer konzentrierter Schwefelsäure abgespalten und durch Wasserstoff, die Chloratome durch Sauerstoff ersetzt. Das angeführte Material rechtfertigt wohl die Annahme, daß auch bei der Einwirkung von Anthranilsäure auf Dibromperylenchinon unter den oben beschriebenen Bedingungen ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird. Da nur ein Bromatom abgespalten wird, das andere mit der Anthranilsäure reagiert, ist es möglich, daß die Bromatome im Dibromperylenchinon unsymmetrische Stellung innehaben und demnach die Formel V zutrifft. (Das gleiche gilt natürlich auch für das Dichlorperylenchinon.) Auch bei den Halogenanthrachinonen sind die α-ständigen beweglicher.

Eigenartig ist der Verlauf der Halogeneinwirkung auf die Perylen-3, 10-chinon-di(-*o*-phenylmerkaptankarbonsäure). Sowohl bei der Chlorierung wie auch bei der Bromierung in nitrobenzolischer Lösung werden die Thiosalizylsäurereste abgespalten und durch Halogen ersetzt. Man gelangt auf diesem Wege zu den Ausgangsmaterialien zurück.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Thiosalizylsäure auf Dihalogenperylen-3, 10-chinon.

1 *g* Dibromperylenchinon (oder Dichlorperylenchinon), 1 *g* Thiosalizylsäure und 1 *g* Pottasche wurden in 20 cm^3 Amylalkohol unter Rückfluß im Ölbade auf 150° erhitzt. Die ursprünglich gelbrote Lösung färbt sich rot, dann rotviolett und nach etwa eineinhalb Stunden violett. Nach dreieinhalbstündigem Erhitzen wurde heiß genutscht und das violette Reaktionsprodukt mit Amylalkohol gewaschen. Das Produkt löst sich in Wasser und wässerigen Alkalien mit roter Farbe. In Alkohol, Azeton und Benzol ist es unlöslich, in siedendem Nitrobenzol schwer mit roter, in siedendem Anilin mit violettroter Farbe löslich. Zur Reinigung wurde die Säure mehrmals aus der 225fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Moosartig verwachsene Kristallbüschel.

4·382 *mg* Substanz gaben 11·170 *mg* CO_2 und 1·300 *mg* H_2O
3·830 *mg* „ „ 9·790 *mg* CO_2 „ 1·250 *mg* H_2O
8·557 *mg* „ „ 6·510 *mg* $BaSO_4$.

Ber. $C_{34}H_{18}O_6S_2$: C 69·59, H 3·09, S 10·95 %.
Gef.: C 69·52, 69·72, H 3·32, 3·65, S 10·44 %.

---

[9] K. Funke u. H. Wolf, Monatsh. Chem., XXIII. Mitt., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), XXIII. Mitt.

[10] A. Zinke und W. Hirsch, Monatsh. Chem., XXV. Mitt., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), XXV. Mitt.

Bei der Kondensation der Säure in Nitrobenzol mit Phosphorpentachlorid oder durch Verbacken mit Aluminiumchlorid entsteht ein dunkles Pulver, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. In Lauge ist es unlöslich, durch Natriumhydrosulfit wird es nicht verküpt.

Einwirkung von Brom auf die Säure.

0·4 *g* Säure wurden in 70 *g* Nitrobenzol mit 1 *g* Brom versetzt und das Reaktionsgemisch eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es enthält Brom und ist in allen Eigenschaften mit dem Dibromperylen-3, 10-chinon identisch.

4·115 *mg* Substanz gaben: 8·300 *mg* CO_2 und 0·860 *mg* H_2O
3·890 *mg* „ „ 7·860 *mg* „ „ 0·700 *mg* H_2O.

Ber. $C_{20}H_8O_2Br_2$: C 54·55, H 1·84%.
Gef.: C 55·01, 55·11, H 2·34, 2·01%.

Einwirkung von Chlor auf die Säure.

In eine Suspension von 0·2 *g* Säure in 25 *g* Nitrobenzol wurde unter Erwärmen am siedenden Wasserbade ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Nach 25 Minuten langem Einleiten entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe und gelbbraune Nadeln abscheiden. Das Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Die erhaltene Substanz war in allen Eigenschaften dem Dichlor-3, 10-perylenchinon gleich.

4·00 *mg* Substanz gaben 10·100 *mg* CO_2 und 0·890 *mg* H_2O
8·525 *mg* „ „ 6·920 *mg* AgCl.

Ber. $C_{20}H_8O_2Cl_2$: C 68·38, H 2·30, Cl 20·21%.
Gef.: C 68·86, H 2·49, Cl 20·09%.

Einwirkung von Anthranilsäure auf Dihalogenperylen-3, 10-chinon.

2 *g* Dibromperylenchinon (oder Dichlorperylenchinon), 2 *g* Anthranilsäure, 0·7 *g* Kaliumkarbonat und 0·7 *g* Kupferpulver werden in 70 cm^3 Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Erwärmen färbt sich die Lösung grün, gegen Ende der Reaktion olivgrün. Nach eineinhalbstündigem Erhitzen läßt man erkalten, saugt das abgeschiedene Reaktionsprodukt ab und wäscht mit Alkohol. Zur Reinigung kocht man zunächst mit verdünnter Salzsäure aus, löst in Ammoniak und fällt die Säure durch Ansäuern mit Salzsäure aus. Dunkles, violettschwarzes Pulver. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit tiefgrüner Farbe, in den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Aus einer Lösung in Nitrobenzol scheidet sie sich nur amorph

ab. Die alkalische Lösung wird durch Zusatz von Natriumhydrosulfit rot. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus einem Nitrobenzol-Xylolgemisch (2 : 1) mehrmals umgelöst.

4·840 *mg* Substanz gaben 13·640 *mg* CO_2 und 1·405 *mg* H_2O
5·595 *mg* „ „ 0·159 cm^3 N, $t = 24°$, 717 *mm*.
Ber. $C_{27}H_{15}O_4N$: C 77·49, H 3·85, N 3·35%.
Gef.: C 76·86, H 3·24, N 3·08%.

Kondensation der Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

1 *g* Säure wurde mit der 50fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure durch eine Stunde am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der intensiv braunrot gefärbten Lösung das Akridon durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden. Braunrote, amorphe Flocken. Das gut mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung mehrmals aus der 300fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält braunrote, prismatische Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein roter Farbe lösen. Die Substanz ist nicht verküpbar, ändert jedoch ihre Farbe beim Behandeln mit heißer, verdünnter Lauge und Natriumhydrosulfit in Grün. In den tiefer siedenden organischen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich.

4·790 *mg* Substanz gaben 14·240 *mg* CO_2 und 1·225 *mg* H_2O
3·196 *mg* „ „ 9·470 *mg* CO_2 „ 0·850 *mg* H_2O
5·176 *mg* „ „ 0·177 cm^3 N, $t = 22°$, 720 *mm*.
Ber. $C_{27}H_{13}O_3N$: C 81·18, H 3·28, N 3·51%.
Gef.: C 81·08, 80·81, H 2·86, 2·98, N 3·74%.

Über die Verseifung von Methylazetat mit Alkalikarbonaten

Von

Alois Musil

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Einleitung.

Die Versuche, die seit Jahren am Grazer Chemischen Institut über die alkalische Verseifung von Estern gemacht wurden[1], haben folgende reaktionskinetische Anomalien ergeben:

1. Die Geschwindigkeitskoeffizienten, die „Konstanten" der alkalischen Esterverseifung sind nicht immer konstant, sondern zeigen zuweilen einen Gang, der bald mehr, bald weniger ausgeprägt ist.

2. Die in konzentrierter Lösung mit Soda oder anderen Puffern erhaltenen und auf $[OH'] = 1$ bezogenen Konstanten sind in der Regel kleiner als die Konstanten, die man bei der Verseifung des Esters mit Natron in verdünnter Lösung erhält.

3. Das Verhältnis der Konstanten der Stufenverseifung eines Diesters wird mit zunehmender Konzentration kleiner.

Durch die zitierten Arbeiten von A. Skrabal angeregt, untersuchte ich mit meinen Mitarbeitern seit Jahren auf Grund einer im folgenden beschriebenen präzisen Meß- und Rechenmethode die unter 1. und 2. angeführten reaktionskinetischen Anomalien in dem einfachsten Fall, nämlich bei der Verseifung von Methylazetat mit sämtlichen Alkalikarbonaten in der Grenze für große Verdünnungen bis zu hohen Konzentrationen.

In vorliegender Arbeit wird die experimentelle Überprüfung der Abweichungen vom klassischen Grundgesetz der chemischen Kinetik gebracht.

---

[1] Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. *40*, 1919, S. 363; *41*, 1920, S. 339; *43*, 1922, S. 507 u. 633, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *128*, 1919, S. 363; *129*, 1920, S. 339; *131*, 1922, 507 u. 633.

Meßmethode.

I. Allgemeines.

Unsere Problemstellung erfordert die Wahl

1. einer einfachen Reaktion;

2. einer Reaktion, die weitab vom Gleichgewichte verläuft;

3. einer Arbeitsmethode, die den Ablauf der Reaktion über einen weiten Bereich der variablen Konzentrationen messend beherrscht.

Die ersten zwei Forderungen sind darin gegründet, daß sich bekanntlich die verschiedensten Einflüsse um so stärker superponieren, je höher die Reaktionsordnung ist und je näher dem Gleichgewichte die Reaktion verläuft. Erfüllt sind sie durch die Wahl der alkalischen Esterverseifung. Die Erfüllung der dritten Forderung ist die wichtigste und zugleich schwierigste. Die Meßmethode sei daher im späteren im Detail wiedergegeben.

Bemerkt sei, daß amtlich geeichte Büretten, Maßkolben und Pipetten Verwendung fanden. Die Temperatur wurde in einem großen Thermostaten konstant auf 25° gehalten.

Die Zeit wurde mit einer Taschenuhr „Glashütte" gemessen, deren Gang kontrolliert wurde. Bei der usuellen Meßmethode trat nun gleich deren analytische Unvollkommenheit hervor, ganz abgesehen von den sogenannten „Dosierungsfehlern", die bei der geforderten weitgehenden Verfolgung der Reaktion (z. B. bis zu 99·99% des Gesamtverlaufes) so stark ins Gewicht fallen würden, daß der Wert einer Geschwindigkeitsmessung in diesem Bereich illusorisch wird. Diesem Übelstand halfen wir durch Variation der Anfangskonzentrationen so weit ab, daß wir wenigstens bei jedem Unterversuch den Ablauf bis zu ca. 70 bis 80% verfolgten und so Schritt um Schritt das erreichten, was durch einen Versuch mit einem Sprunge zu leisten versagt ist.

II. Die Verseifung.

1. Vorarbeiten.

Die Vorarbeiten und der Gang der Verseifung, soweit sie allen Konzentrationen gemeinsam sind, seien an einem speziellen Fall im Detail dargelegt. Die den verschiedenen Konzentrationen charakteristischen Abweichungen sind später unter dem Kapitel „Arbeitsmethode" zusammengefaßt.

Wegen der großen Flüchtigkeit wurde das Methylazetat in einer ausgezogenen, kugelförmig geblasenen, dünnwandigen Eprouvette eingeschmolzen. Diese Eprouvette wird vor der Esteraufnahme in vollkommen trockenem und reinem Zustand gewogen und hierauf die der gewünschten

Molarität entsprechende Estermenge (in cm^3 errechnet, mit einer geringen Menge Esters im Überschuß) durch einen dünnen, langhalsigen Trichter aus der Bürette zufließen gelassen, wobei zu achten ist, daß das Ende des Trichterchens nicht die Wände des Eprouvettenhalses berührt, sondern in die kugelförmige Erweiterung hineinragt. Nach Einfüllung des Esters wir der Eprouvettenhals an einer kleinen Flamme abgeschmolzen. Die gefüllte Eprouvette samt abgeschmolzenem Eprouvettenhals wird nunmehr gewogen und aus der Gewichtsdifferenz die Estermolarität berechnet. Aus der so gefundenen Estermolarität errechnet man die äquimolare Karbonatmenge.

Um jeden Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, wurden die Maßkolben einer Eichung (s. Fig. 1), wie folgt, unterzogen: Um z. B. ein Reaktionsgemisch von 0·1 $CH_3.COOCH_3$ + 0·1 Na_2CO_3 herzustellen, wird 0·1 mol. Na_2CO_3 in einem 500 cm^3-Maßkolben in Wasser (25°) gelöst, bis zur Kolbenmarke (KM) aufgefüllt und hierauf in einen zweiten, vollkommen trockenen 500 cm^3-Maßkolben umgefüllt, wobei eine Auslaufzeit von 30 Sekunden eingehalten wurde. Durch die Benetzung des ersten Kolbens sinkt der Meniskus der Lösung im zweiten Kolben etwas unter die Kolbenmarke. Dieses Minus, welches bei 250 cm^3 ca. 0·35 cm^3, bei 500 cm^3 ca. 0·45 cm^3 beträgt, wird nun zwecks Korrektur oberhalb der KM als Benetzungsmarke (BM) aufgetragen. Nun wird aus einer Bürette die einer 0·1 molaren Lösung entsprechende Estermenge zufließen gelassen, der Esterstand markiert und die Mischung gut durchgeschüttelt. Die dabei auftretende Volumkontraktion wird ebenfalls bezeichnet. (Estermarke EM.) Trägt man nun den Abstand BM bis EM von der Benetzungsmarke (BM) nach abwärts auf, so resultiert die eigentliche Meßmarke (MM).

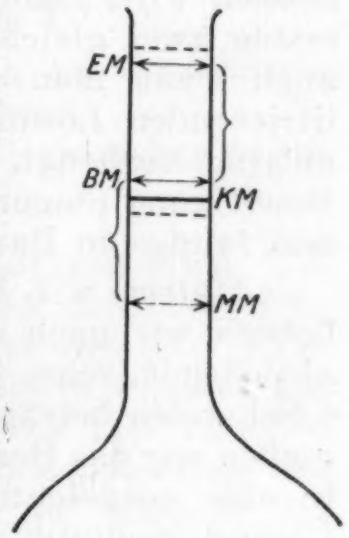


Fig. 1.

Bei der Verseifung füllen wir den so geeichten Maßkolben mit dem Gemisch 0·1 Na_2CO_3 + H_2O (25°) bis MM. auf, gießen die Lösung unter Berücksichtigung der Auslaufzeit von 30 Sekunden in den Reaktionskolben, geben die Estereprouvette dazu, verstopfen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Heberrohr und Diffusionskapillare und verparaffinieren. Jetzt erst wird die Estereprouvette durch Schütteln zertrümmert, wobei zu achten ist, daß nicht bei allzu kräftigem Schütteln die Wandung des Reaktionskolbens durch die Eprouvette durchschlagen wird. Das Schütteln wird so lange fortgesetzt, bis die milchige Trübung verschwunden und der gesamte Ester gelöst ist. Erst dann hängt man das Reaktionsgefäß in den Thermostaten, saugt das Heberrohr voll und beginnt mit der Verseifung. Die von der Zertrümmerung bis zur ersten Entnahme verflossene Zeit bezeichnen wir als Mischzeit. Die Mischzeit ist deshalb von Einfluß, da der laufende Titer durch eine zu lange Mischzeit herabgedrückt wird, was sich im Absolutwert der Konstanten auswirkt. Schließlich sei noch bemerkt, daß für die genaue Einwaage des Karbonats auch das Benetzungsvolumen berücksichtigt werden muß, indem man die diesem Volumen entsprechende Karbonatmenge mehr einwiegt.

2. Fixierungsmethode.

Fürs erste kam es uns darauf an, die für den Fall der Sodaverseifung gebräuchliche Feststellung des Reaktionsfortschrittes

durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches mit 0·1 n. HCl durch eine genauere Methode zu ersetzen. Bekanntlich wird in diesem Falle Kohlensäure als einbasische Säure titriert, was die Wahl eines Titrierexponenten $p^T = 8{\cdot}4$ [2] nahelegt, wobei auf je 10 cm^3 Probe 1 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung kommt. Diese Methode hat in ihrer Natur begründete Fehlerquellen, wie sie in dem Entweichen von CO_2 an der Einflußstelle der Maßflüssigkeit (bedingt einen fehlerhaften Mehrverbrauch an Titerflüssigkeit), in der zur Hydratisierung des CO_2 nötigen, merklichen Zeit (Mehrverbrauch) und schließlich darin zutage treten, daß die variable Karbonatkonzentration in dem nicht fixierten Reaktionsgemisch gemessen wird (Minderverbrauch) [3]. Der Versuch lehrte, daß die ersten zwei gleichsinnig wirkenden Fehlerquellen überwiegen, auch wenn man ihnen durch gutes Durchschwenken der zu titrierenden Lösung und durch langsames Titrieren soweit als möglich vorbeugt. Wir richteten daher unser Augenmerk auf die Beseitigung obiger 3 Fehlerquellen durch momentane Fixierung und fanden in Baryumchlorid das geeignete Mittel.

Hätten wir beispielsweise 500 cm^3 Reaktionsgemisch, so hebern wir nach der entsprechenden Mischzeit 50 cm^3 des Reaktionsgemisches in einen 50-cm^3-Maßkolben, dessen Auslaufzeit 6 Sekunden beträgt. 3 Sekunden vor der gewünschten Fixierzeit gießen wir das Reaktionsgemisch in einem Guß unter Umrühren in eine vorgelegte, im nötigen Überschuß vorhandene $BaCl_2$-Lösung, wodurch die Verseifung momentan unterbrochen wird. Nun wird der 50-cm^3-Maßkolben mit Wasser gut ausgespült und unmittelbar vor der nächsten Messung mit dem im Heberrohr befindlichen Reaktionsgemisch zuerst ausgewaschen. Die einzelnen Proben wurden bis zum Herausperlen des CO_2 und bis zur vollständigen Klärung 2 Tage stehen gelassen, dann der $BaCO_3$-Niederschlag durch 2—3maliges Dekantieren gewaschen, das Filter zum Hauptniederschlag zurückgebracht, in überschüssiger 0·1 n. HCl gelöst, zur Vertreibung von CO_2 mit bedecktem Uhrglas bis zur Dampfblasenbildung aufgekocht (da bekanntlich bei dem als Indikator angewandten Phenolphthalein der Kohlensäurefehler gleich der anwesenden Kohlensäure ist) [4]; nach dem Erkalten wurde der Säureüberschuß mit 0·1 n. kohlensäurefreier Barytlauge und mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Der so erhaltene laufende $BaCO_3$-Titer spiegelt die Titration des jeweilig vorhandenen Karbonats und Bikarbonats bei momentaner Fixierung wider. Die Titration von Karbonat zu Bikarbonat resultiert, wenn man von dem $BaCO_3$-Titer die Kopfmolarität der Soda in Abzug bringt. Diese Methode ist bei allen

---

[2] N. Bjerrum, Theorie der alkal. u. azidim. Titrierungen, Stuttgart 1914, S. 99.

[3] A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. Chem. *40*, 1919, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *128*, 1919, S. 365.

[4] N. Bjerrum, l. c., S. 102.

Karbonatverseifungen anwendbar, wo entsprechend der Reaktionsgleichung auf 1 Mol Na_2CO_3 1 Mol $NaHCO_3$ kommt, sich also die Möglichkeit eines laufenden Karbonattiters ergibt, und versagt aus demselben Grunde vollständig in all jenen Fällen, wo auf 1 Mol Na_2CO_3 2 Mole $NaHCO_3$ in der Reaktionsgleichung kommen (z. B. bei Kohlensäureestern[5]), wovon ein Blick auf die stöchiometrischen Verhältnisse der Titrierungsgleichungen überzeugt:

a) $R.COOR' + Na_2CO_3 + H_2O = R.COONa + NaHCO_3 + R'OH$

a') $R_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,ROH$

b) $Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl$

c) $2\,NaHCO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl + CO_2 + H_2O.$

Im Falle a) entspricht 1 Mol Na_2CO_3 1 Mol $BaCO_3$ und 1 Mol $NaHCO_3$ $^1/_2$ Mol $BaCO_3$, daher die Möglichkeit eines laufenden Titers.

Im Falle a') entspricht 1 Mol Na_2CO_3 1 Mol $BaCO_3$ und 2 Mol $NaHCO_3$ 1 Mol $BaCO_3$, daher stehender Titer.

Nach dieser Methode wurde Methylazetat mit Soda verseift. Wir fanden bei der Ausgangsmolarität 0·5 sichtliche Konstanz, bei der Kopfmolarität 0·1 merklichen Anstieg der „Konstanten" und bei der Molarität 0·01 einen abnorm starken Anstieg der „Konstanten" im Zuge der Reaktion. Die Tabellen sind später zum Teil wiedergegeben. Der hohe Anstieg der „Konstanten" bei der Molarität 0·01 deutete auf noch in der Natur der Analysenmethode gegründete Störungen bei dieser Molarität und erwies sich bei der rechnerischen Durchprüfung der Verhältnisse als Funktion der Löslichkeit des $BaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser.

Die Rechnung ist kurz folgende:

1. In einer an $BaCO_3$ gesättigten Lösung muß $[Ba^{\cdot\cdot}]\,[CO_3'']$ $= L$ bestehen. Bei Lösung in reinem Wasser kann man vollständige Ionenspaltung annehmen, also $[Ba^{\cdot\cdot}] = [CO_3''] = a = 6{\cdot}0.10{-}6$ Mol/Liter setzen; daher ist

$$[Ba^{\cdot\cdot}]\,[CO_3''] = L = a^2. \tag{1}$$

Durch Zusatz freier Kohlensäure tritt eine Löslichkeitserhöhung, also Vermehrung der $[Ba^{\cdot\cdot}]$ ein, da $[CO_3'']$ vermindert wird. Es erfolgt bekanntlich die Reaktion $CO_3'' + H_2CO_3 = 2HCO_3'$. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{[HCO_3']^2}{[CO_3'']\,[H_2CO_3]} = K = \frac{K_1}{K_2} \tag{2}$$

wenn K_1, K_2 die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure sind.

Multiplikation von (1) mit (2) gibt:

$$\frac{[Ba^{\cdot\cdot}]\,[HCO_3']^2}{[H_2CO_3]} = a^2 \cdot \frac{K_1}{K_2}. \tag{3}$$

---

[5] A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 95, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *123*, 1924, S. 95.

2. Das Gesetz der Elektroneutralität verlangt, daß zwischen den in Lösung befindlichen Ionen die Beziehung besteht:

$$[Ba^{\cdot\cdot}] + [Na^{\cdot}] + [H^{\cdot}] = [HCO_3'] + 2\,[CO_3''] + [Cl'].$$

Da Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist, so ist auch bei Gegenwart freier Kohlensäure $[H^{\cdot}]$ sehr klein, ebenso ist $[CO_3'']$ gegen $[HCO_3']$ zu vernachlässigen. Also gilt:

$$2\,[Ba^{\cdot\cdot}] + [Na^{\cdot}] = [HCO_3'] + [Cl']. \tag{4}$$

Setzt man $[Na^{\cdot}] - [Cl'] = d$, so folgt aus (3) und (4):

$$[Ba^{\cdot\cdot}]\left\{2\,[Ba^{\cdot\cdot}] + d\right\}^2 = a^2 \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot [H_2CO_3]. \tag{5}$$

3. Die Konzentration der freien Kohlensäure $[H_2CO_3]$ in der Lösung berechnet sich aus dem Absorptionskoeffizienten des CO_2, nämlich α, und dem Partialdruck p des CO_2 über der Lösung zu: $[H_2CO_3] = \alpha \cdot p$. (6)

Aus (5) und (6) folgt: $[Ba^{\cdot\cdot}]^3 - 3A\,[Ba^{\cdot\cdot}]^2 + 3B\,[Ba^{\cdot\cdot}] - C = 0$. (7)

mit $d = -3A$, $\frac{1}{4} \cdot d^2 = 3B$, $\frac{a^2}{4} \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot \alpha \cdot p = C$.

(7) wird durch die Substitution $[Ba^{\cdot\cdot}] = y + z$ und Ordnen nach Potenzen von y auf eine einfachere, reduzierte Form gebracht:

$$y^3 + 3\,(z - A)\,y^2 + 3\,(z^2 - 2\,Az + B)\,y + (z^3 - 3\,Az^2 + 3\,Bz - C) = 0. \tag{8}$$

Nun bestimmt man durch $z = A$ die Substitution $[Ba^{\cdot\cdot}] = y + A$, so daß die Gleichung in y kein Glied mit y^2 mehr enthält, also

$$y^3 + 3\,(B - A^2)\,y + (-2\,A^3 + 3\,AB - C) = 0 \tag{9}$$

oder

$$y^3 + 3\,m \cdot y + 2\,n = 0. \tag{9'}$$

(9′) gibt nun die Löslichkeit des $BaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser bei der von uns geübten $BaCl_2$-Methode an.

4. Ferner ist nach dem Verteilungssatz

$$\frac{[CO_2]_{Fl}}{[CO_2]_{Gas}} \doteq \alpha \tag{10}$$

näherungsweise konstant, u. zw. deshalb, weil die „analytische Konzentration" $(CO_2)_{Fl}$ aus dem Konglomerat $(CO_2)_{Fl} = [CO_2] + [HCO_3'] + [CO_3''] + [H_2CO_3]$ besteht. Nimmt man in (10) ohne merklichen Fehler Konstanz an, so folgt für den Fall der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit die Molarkonzentration der gelösten Kohlensäure bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur (18′) zu:

$$[CO_2] = \alpha . 1 = 1 \cdot 787/44 \cdot 005 = 0 \cdot 04061\,^6.$$

Für den zweiten Fall, daß die Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Luft abgeklungen ist, berechnet sich $[CO_2]$ mit Benutzung der Relation, daß 100 Vol. Luft 0·03 Vol. CO_2 enthalten, also $p = 0 \cdot 0003$ Atm. ist, zu

---

[6] Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 1912, S. 599.

$$[CO_2] = x \,.\, 0{\cdot}0003 = 0{\cdot}00001218.$$

5. Für diese beiden Fälle wurden Zahlenbeispiele durchgerechnet, u. zw. mit Berücksichtigung der Analysenmethode, daß bei der Molarität 0·1 je 50 cm^3 des Verseifungsgemisches mit 20 cm^3 einer 1·5 n. $BaCl_2$-Lösung und bei der Molarität 0·01 je 200 cm^3 des Reaktionsgemisches mit 40 cm^3 1·5 n. $BaCl_2$-Lösung versetzt wurden. Die Rechnung gemäß (9′) führt in allen Fällen zu einem casus irreducibilis:

$$\cos\varphi = \frac{-n}{\sqrt{-m^3}},\quad y_1 = 2\sqrt{-m}\,.\cos\frac{\varphi}{3},\quad y_2 = -2\sqrt{-m}\,.\cos\left(\frac{\varphi}{3}+60^0\right),$$

$$y_3 = -2\sqrt{-m}\,.\cos\left(\frac{\varphi}{3}-60^0\right).$$

Da cos φ negativ ist, kann der Winkel φ im zweiten oder dritten Quadranten liegen. Wie man sich aber leicht überzeugt, ist φ eindeutig gegeben. Für unsere Versuchsreihen ist nur die dritte Wurzel y_3 brauchbar.

Die Durchrechnung verschiedener Zahlenbeispiele lehrt, daß bei unseren Versuchen mit der Kopfmolarität 0·1 die Löslichkeit des $BaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser am Anfang der Reaktion einige Zehntel Prozent beträgt und erst gegen Ende der Reaktion die Konstantenwerte beeinflußt, während eine Messung bei der Kopfmolarität 0·01 nach der im vorigen beschriebenen $BaCl_2$-Methode illusorisch ist, da bald nach Einsetzen der Reaktion die Löslichkeit des $BaCO_3$ 10% übersteigt und dadurch die Konstantenwerte empfindlich verfälscht und dies um so mehr, je mehr man sich dem Ende der Reaktion nähert.

Die Rechnung wurde durch das Experiment bestätigt. Zu diesem Zwecke wurden 50 cm^3 einer ca. 0·1 n. $NaHCO_3$-Lösung mit einem Überschuß 0·1 n. HCl versetzt, zur Vertreibung von CO_2 aufgekocht und mit Baryt und Phenolphthalein als Indikator in der Kälte zurücktitriert. Das Mittel aus 3 Versuchen ergab, daß 50 cm^3 unserer $NaHCO_3$-Lösung 47·96 cm^3 0·1 n. HCl entsprachen. Diesen Titrationswert benützten wir als Vergleichsbasis für die über den Umweg der $BaCl_2$-Methode gefundenen Werte. Es wurden Proben von 50 cm^3 einer 0·1 n., 100 cm^3 einer 0·05 n., 150 cm^3 einer 0·025 n., 200 cm^3 einer 0·0125 n. und 250 cm^3 einer 0·00625 n. $NaHCO_3$-Lösung mit 20 cm^3 1·5 n. $BaCl_2$-Lösung auf je 50 cm^3 Probe versetzt, zur vollständigen Klärung zwei Tage stehen gelassen, zweimal dekantiert, das $BaCO_3$ in überschüssiger 0·1 n. HCl gelöst, mit bedecktem Uhrglas aufgekocht und nach dem Erkalten mit 0·1 n. $Ba(OH)_2$ zurücktitriert. Es resultierten als Mittelwerte aus je 3 Messungen für die eben angeführten Versuche: 46·59, 41·60, 38·28, 36·08 und 33·62 cm^3 0·1 n. HCl. Der Vergleich dieser Titrationswerte mit dem direkten (47·96 cm^3 0·1 n. HCl) zeigt in schöner Übereinstimmung mit der Rechnung die steigende Löslichkeit des $BaCO_3$ in kohlensäurehältigem Wasser mit abnehmender Molarität. Die Größe des Gesamtvolumens beeinflußt das Herausperlen des CO_2 und damit die Löslichkeit des $BaCO_3$ und erklärt nun den abnormal starken Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten bei den niederen Molaritäten.

Wir mußten daher die Meßmethode zweckentsprechend umändern und dies geschah nach erfolgter Fixierung mit $BaCl_2$ durch sofortiges Aufkochen des $BaCO_3$-Niederschlages bis zur vollständigen Vertreibung der im Wasser gelösten Kohlensäure.

Die folgenden Versuche zeigen die Überlegenheit dieser neuen $BaCl_2$-Methode gegenüber der alten:

1. Versuch: Man bereitet sich eine 0·1 mol. Na_2CO_3-Lösung in 500 cm^3, bringt diese Lösung auf 25° (überall gleiche Bedingungen wie bei der Verseifung), hebert je 50 cm^3 heraus, versetzt mit überschüssiger 0·1 n. HCl, kocht und titriert kalt zurück.

2. Versuch: Man hebert 50 cm^3 0·1 mol. Na_2CO_3-Lösung in 20 cm^3 1·5 n. BaCl-Lösung, kocht den $BaCO_3$-Niederschlag bis zur vollständigen Vertreibung des CO_2 auf, dekantiert, löst in 0·1 n. HCl, kocht CO_2 aus und titriert kalt mit Baryt zurück.

3. Versuch: Man untersucht, ob die Werte des 1. und 2. Versuches auch mit jenem Wert übereinstimmen, den man erhält, wenn Ester zugesetzt wird. Man könnte nämlich eine eventuelle Verseifung des restierenden Esters durch Kochen und mithin eine Auflösung des $BaCO_3$ durch die gebildete Essigsäure befürchten. Dies hätte (ebenso wie im Falle der Löslichkeit des $BaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser bei der alten Methode) einen Anstieg der Konstanten zur Folge. Der Versuch lehrt aber, daß die Esterflüchtigkeit größer ist als die Wasserverseifung und daß, selbst wenn man Verseifung annimmt, die gebildete sehr verdünnte Essigsäure das durch Kochen grob kristallinische $BaCO_3$ gar nicht angreift. Im idealen Falle sollten alle 3 Versuche denselben Wert ergeben. Zur Neutralisation benötigte der 1. Versuch im Mittel 97·80, der 2. Versuch 97·94 und der 3. Versuch 98·01 cm^3 0·1 n. HCl. Der 3. Wert ist um so günstiger, als er bei eventueller Auflösung des $BaCO_3$ durch Essigsäure kleiner sein müßte als die Werte des 1. und 2. Versuches.

Des weiteren wurde der Alkaligehalt von 50 cm^3 einer 0·1 n., 100 cm^3 einer 0·05 n., 150 cm^3 einer 0·025 n. und 200 cm^3 einer 0·0125 n. $NaHCO_3$-Lösung auf folgenden 3 Versuchswegen bestimmt:

1. Versuch: Direkte Titration durch Zugabe überschüssiger 0·1 n. HCl, Aufkochen, Rücktitration kalt mit Baryt.

2. Versuch: Fixierung mit 1·5 n. $BaCl_2$, u. zw. 20 cm^3 auf je 50 cm^3 Probe. Vertreiben des CO_2 durch Aufkochen, Dekantieren, in 0·1 n. HCl Auflösen, Kochen und Rücktitration mit Baryt.

3. Versuch: Dieselbe Fixierung, aber 2 Tage stehen lassen. Alles Weitere wie beim 2. Versuch.

	Verbrauch im Mittel an cm^3 0·1 n. HCl			
1. Versuch	48·67	48·22	48·06	48·03
2. Versuch	49·08	49·16	49·24	48·96
3. Versuch	47·04	42·72	40·04	37·82

Die Versuchsdaten illustrieren zur Genüge die Vorzüge der neuen $BaCl_2$-Methode gegenüber der alten bzw. direkten Titration.

3. Bestimmung des Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Gleichgewichtes.

Eine weitere Ausfeilung der Meßmethode bestand in der Berücksichtigung der Esterflüchtigkeit und Kohlensäureabgabe. Diese Fehler machen sich während der längeren Zeit des Reaktionsverlaufes im Reaktionsgefäß geltend und um so mehr geltend, je länger man die Reaktion verfolgt. Eine $NaHCO_3$-Lösung ist bekanntlich unbeständig, indem sie unter Na_2CO_3-Bildung so lange CO_2 abgibt, bis ihre Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abgeklungen ist, ein Vorgang, der Zeit braucht. Das Reaktionsgefäß muß daher gut verschlossen sein und die Versuchstemperatur darf nicht hoch sein. Bei der usuellen Probeentnahme durch Herauspipettieren, also mit Lüftung des Stopfens und daher jedesmaliger Störung des Spannungsgleichgewichtes werden obige Fehlerquellen vernachlässigt. Berücksichtigt wurden sie von uns dadurch, daß das Reaktionsgefäß mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Heberrohr und Diffusionskapillare während des ganzen Reaktionsverlaufes gut verschlossen blieb und die Proben enthebert wurden.

Mit fortschreitender Verseifung nimmt Karbonat ab, Bikarbonat zu. Nun dissoziiert Bikarbonat nach:

$$2\ NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O;$$

mit fortschreitender Reaktion könnte also das nach diesem Gleichgewicht entstehende Karbonat auch ein Ansteigen der Konstanten vortäuschen. Die Versuchsmethodik ist daher so zu wählen, daß die Geschwindigkeit, mit der sich obiges Gleichgewicht einstellt, stationär wird, d. h. daß die Evasionsgeschwindigkeit des entstehenden CO_2 praktisch gleich Null wird, was durch die oben angeführte Apparatur, wie folgt, erreicht wurde. Der Bestimmung des Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Gleichgewichtes legten wir immer den ungünstigsten Fall, nämlich den 90%igen Reaktionsablauf, zugrunde.

Vorprobe zur Molarität 0·1.

Wir betrachten als Reaktionsgemisch eine Zusammensetzung von 0·01 Na_2CO_3 + 0·09 $NaHCO_3$ (90%iger Ablauf) und bereiten uns also eine in bezug auf 500 cm^3 0·01 mol. Na_2CO_3-Lösung in 250 cm^3 Wasser (25°) und eine in bezug auf 500 cm^3 0·09 mol. $NaHCO_3$-Lösung in 250 cm^3 Wasser (25°). Beide Lösungen werden im Reaktionskolben gemischt und je 50 cm^3 des Gemisches in verschiedenen Zeitintervallen mit 0·1 n. HCl und

Phenolphthalein als Indikator titriert. Bei diesem Versuch hatte der gut verschlossene Kolben die Diffusionskapillare zum langsamen Ausgleich des Druckes. Alle Versuchsbedingungen sind wie bei der Verseifung.

Zeit in Minuten	0	100	200	400	1000	1800	2700	4000	8170	12500
Verbrauch an cm^3 0·1 n. HCl	5·30	5·30	5·28	5·30	5·31	5·29	5·30	5·30	5·28	5·30

Die Titrationsergebnisse zeigen einen konstanten HCl-Verbrauch und mithin die praktisch geforderte Evasionsgeschwindigkeit des CO_2 gleich Null. Die „Inkonstanz" unserer Geschwindigkeitskoeffizienten ist also reeller Natur und nicht durch das Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Gleichgewicht vorgetäuscht. Im Gegensatz zu obigem Versuch mit Diffusionskapillare zeigt der folgende, bei dem das Gleichgewicht unter ganz gleichen Bedingungen, nur ohne Diffusionskapillare bei offenem Reaktionskolben, bestimmt wurde, ein Ansteigen der HCl-Werte bis zu einem konstanten Wert, der dann erreicht wird, wenn der Partialdruck des CO_2 auf den des CO_2 in der Atmosphäre abgeklungen ist.

Zeit in Minuten	0	1500	2900	3880	5500	7100
Verbrauch an cm^3 0·1 n. HCl	5·35	5·93	6·22	6·87	6·87	6·87

Die analogen Vorproben für die Molarität 0·001, 0·01, 0·5 und 1·0 führen zur gleichen Erkenntnis. Die Zusammenfassung lehrt, daß im Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Gleichgewicht bei den verschiedensten Molaritäten unter Anwendung der Diffusionskapillare keine Störung des Gleichgewichtes durch übermäßiges Entweichen von CO_2 und mithin keine weitere Umwandlung von $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 eintritt, und wir haben somit eine Meßmethode, bei der die Fehlergrenzen innerhalb der praktisch möglichen Präzision liegen.

4. Gang der Verseifung.

Über den Gang der Verseifung ist bis zur Fixierung des Reaktionsgemisches mit $BaCl_2$-Lösung im vorigen berichtet worden. Der $BaCO_3$-Niederschlag wird sofort unter stetem Umrühren zur Vertreibung des CO_2 und Esters durch 10 bis 15 Minuten aufgekocht, dann rasch abgekühlt und dekantiert. Hiebei trachte man, möglichst wenig Niederschlag auf das Filter zu bringen. Das Filter wird hierauf zum Hauptniederschlag in das Becherglas zurückgebracht, in überschüssiger 0·1 n. HCl der Niederschlag gelöst, unter Einhaltung gleicher Kochzeiten wird das entstandene CO_2 vertrieben, wobei zu achten ist, daß das Filter entfaltet bleibt, da sich sonst CO_2 hartnäckig in den

Falten festsetzt. Man spült mit heißem, ausgekochtem Wasser Uhrglas und Gefäßwandung ab und läßt in gleichen Zeiten möglichst rasch abkühlen. Hierauf wird mit 0·1 n. Baryt und Phenolphthalein als Indikator unter Einhaltung gleicher Titrierzeiten und unter stetem Umrühren langsam bis zur bleibenden, schwachen Rosafärbung rücktitriert. Die Färbung muß einige Minuten bestehen bleiben. Die Einhaltung gleicher Zeiten bei den obigen Operationen involviert den gleichen Kohlensäurefehler.

5. Arbeitsmethode.

Um eine Reproduktion des durch vorliegende Arbeit gelieferten Versuchsmaterials zu ermöglichen, sei im folgenden die Arbeitsvorschrift samt den Verbesserungen, die sich durch wiederholte Versuche ergaben, angeführt.

Fixierung der Reaktion.

Bei den anfänglichen Versuchen wurden stets größere Volumina $BaCl_2$-Lösung vorgelegt. Durch diese großen Volumina ergaben sich Ungenauigkeiten, die Schwankungen in den Konstanten zur Folge hatten. Diese Ungenauigkeiten resultierten daraus, daß z. B. für 0·5 bis 1·0 mol. Verseifungen zur Vertreibung des CO_2 und Esters Kochzeiten von 30 bis 60 Minuten nötig waren. Diese lange Kochzeit bedingte, daß die $BaCl_2$-Lösung hoch konzentriert wurde und $BaCl_2$ beim Abkühlen auskristallisierte. Die Folge war, daß ob hohen $BaCl_2$-Überschusses sich beim Lösen des $BaCO_3$ mit hochmolarer HCl Konzentrationsniederschläge bildeten, die zu ihrer Lösung größere Wassermengen benötigten. Der durch die großen Volumina bedingte Volumsfehler[7] zeitigte die eingangs erwähnten Schwankungen der Konstanten. Es seien kurz die für die Fixierung nötigen Mengen 1·5 mol. $BaCl_2$-Lösung angeführt: Bei den Kopfmolaritäten 0·001 bis 0·1 wurden 25 cm^3 $BaCl_2$-Lösung auf 100 cm^3 Wasser aufgefüllt, bei den Molaritäten 0·1 bis 0·5 50 cm^3 $BaCl_2$-Lösung auf 100 cm^3 und bei den Molaritäten 1·0 und aufwärts 100 cm^3 $BaCl_2$-Lösung auf 200 cm^3. Die so erhaltenen $BaCl_2$-Lösungen wurden heiß vorgelegt. Bei der niedrigsten Molarität 0·001 wurde außer der heiß vorgelegten $BaCl_2$-Lösung zur sofortigen Ausfällung des geringen $BaCO_3$-Niederschlages nochmals dieselbe Menge heißer $BaCl_2$-Lösung nach der Fixierung des Reaktionsgemisches zugesetzt. Zu große Flüssigkeitsvolumina wurden dann durch Kochen eingeengt.

Die Kochzeiten.

Unter „Kochzeit" verstehen wir jene Zeit, welche von der Fixierung der Reaktion bis zur vollständigen Vertreibung des

[7] N. Bjerrum, Theorie der alkalim. u. azidim. Titrierungen, Stuttgart 1914, S. 99.

CO_2 und Verschwinden des Estergeruches abgelaufen ist. Da die CO_2- und Estermenge der jeweiligen Molarität entsprechend kleiner oder größer ist, so mußten verschiedene Kochzeiten gewählt werden, u. zw. bei den 0·001 bis 0·01 mol. Verseifungen (auch wegen des großen Flüssigkeitsvolumens) 30 Minuten, bei den 0·1 mol. Messungen 15 Minuten und bei den Molaritäten 0·5 und aufwärts 30 bis 40 Minuten. Bei all diesen Messungen wurden hohe, 1000 bis 1200 cm^3 fassende Bechergläser verwendet, da der $BaCO_3$-Niederschlag starke Neigung zum Kriechen zeigt, anderseits beim späteren HCl-Zusatz zwecks Lösung des $BaCO_3$ das entweichende CO_2 durch Aufbrausen Flüssigkeits- und Niederschlagsteilchen mitreißt, die bei Verwendung niederer Bechergläser leicht über den Rand hinausgelangen. Aus diesem Grunde muß auch während des Kochens und Lösens das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt sein, das später abgespült wird.

Filtrieren und Lösen.

Um dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure zu entgehen, müssen die $BaCO_3$-Niederschläge möglichst rasch weiter verarbeitet werden. Die gekochten Niederschläge werden nach Beendigung der Kochzeit rasch abgekühlt und durch gehärtete Filter dekantiert. Absaugen erwies sich als unzweckmäßig, da die Filter doch teilweise durchlässig waren und dadurch Karbonatmengen in das Filtrat gelangten, was ein nochmaliges Filtrieren, dadurch eventuelle Karbonatverluste und Verzögerung der Verarbeitung zur Folge hatte. Nach dem Dekantieren mit verdünnter, heißer $BaCl_2$-Lösung (1 Teil 1·5 mol. $BaCl_2$-Lösung und 2 Teile frisch ausgekochtes Wasser) wird das Filter zum Hauptniederschlag gebracht, entfaltet, Glasstab, Trichter und Becherglaswände mit einem nassen Stückchen Hartfilter nachgewischt, das ebenfalls zum Hauptniederschlag gebracht wird. Trichter, Trichterhals, Glaswände und Glasstab werden überdies noch mit heißem Wasser abgespült. Das $BaCO_3$ wird dann in überschüssiger HCl gelöst, deren Normalität und Menge aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Für 0·001 mol. Verseifungen wurden 50 cm^3 $n/10$ HCl, für 0·01 mol. 75 bis 80 cm^3 $n/10$ HCl, für 0·1 mol. 100 bis 120 cm^3 $n/10$ HCl, für 0·5 mol. 100 bis 120 cm^3 $n/2$ HCl, für 1·0 mol. und höhermol. 100 bis 150 cm^3 $n/1$ HCl verwendet.

Die Lösung geschieht durch Zufließenlassen der HCl aus einer Pipette unter Berücksichtigung gleicher Auslaufzeiten.

Titration.

Wegen der Empfindlichkeit des als Indikator angewandten Phenolphthaleins gegen Kohlensäure wurde die Lösung vor der Titration zur Vertreibung von CO_2 bis zur Dampfblasenbildung

aufgekocht, rasch abgekühlt, wobei ebenfalls wegen eventueller Kohlensäureaufnahme womöglich dieselbe Abkühlungszeit eingehalten wurde. Die Titration geschah gleichfalls unter Einhaltung gleicher Zeiten unter stetem Umrühren mit einem Glasstab bis zur bleibenden blaßrosa Färbung. Als Titerflüssigkeit wurde für 0·001 bis 0·1 mol. Verseifungen $n/10$ Barytlauge, für 0·5 mol. $n/2$ Barytlauge, für 1·0 mol. und höhermol. $n/1$ Natronlauge verwendet. Zur Herstellung von 1000 cm^3 $n/10$ $Ba(OH)_2$ wurden 120 g $Ba(OH)_2$, von 1000 cm^3 $n/2$ $Ba(OH)_2$ 600 g $Ba(OH)_2$ in heißem Wasser gelöst, das vorher in einem innen verzinnten Kupferkessel gut ausgekocht wurde. Die Barytlösung wurde längere Zeit unter mehrmaligem Durchschütteln in einer verparaffinierten Standflasche aufbewahrt, hierauf in eine zweite Standflasche unter möglichster Vermeidung eines Luftzutrittes abgezogen. Mittels eines Heberrohres wird die Lauge in die Bürette gebracht. Standflasche und Bürette sind mit einem Natronkalkrohr gut zu verschließen. Nur so ist eine titerbeständige, kohlensäurefreie Barytlauge zu erhalten. Die Stellung der Lauge erfolgte mit zweimal umkristallisiertem Weinstein. Eine $n/2$ Barytlauge war wegen der geringen Löslichkeit des $Ba(OH)_2$ nur mehr schwer herzustellen. Bei hochmolaren Verseifungen (1·0 mol. und höhermol.) fand daher eine $n/1$ Natronlauge Verwendung. Das Stangennatron wurde vor der Lösung von Karbonat gereinigt und die noch heiße NaOH-Lösung von etwaiger Kohlensäure durch Zusatz einer geringen Menge $Ba(OH)_2$-Lösung befreit.

Bei allen Operationen fand nur ausgekochtes Wasser Verwendung, da es sich beispielsweise bei der Titration zeigte, daß der Farbenumschlag bei Zusatz selbst geringer Mengen unausgekochten Wassers sofort verschwindet. Nur bei Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift, die das Ergebnis zahlreicher Versuche darstellt, ist es möglich, innerhalb der unvermeidbaren Fehlerquellen möglichste Präzision zu erreichen.

III. Prüfung auf Reinheit der Reagentien.

Die Reagentien wurden von Merck und Kahlbaum bezogen. Die als Verseifungsagentien angewandten Karbonate wurden auf ihre Reinheit geprüft. Für die Analysenmethode kommen etwaige Verunreinigungen durch spurenweises Chlorid und Sulfat von vornherein nicht in Betracht, da unsere Methode nur das karbonatgebundene Alkali bestimmt und auch dann ist man von eventuellen Bikarbonatverunreinigungen frei, wie ein Blick auf die folgenden Gleichungen lehrt:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl; \quad 2NaHCO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

In beiden Fällen entspricht 1 Mol $BaCO_3$ 2 Molen karbonatgebundenem Alkali.

Eventuelle Verunreinigungen haben aber auf die Errechnung der Konstanten insofern einen Einfluß, als sie die Kopfmolarität und damit den laufenden Titer verfälschen. Die Karbonate von Li, Na und K wurden im Aluminiumblock bei einer Temperatur von 130 bis 150° zuerst im Platintiegel getrocknet und die Kopfmolarität durch wiederholte Wägung und Trocknung im Wägeglas bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Wegen der großen Hygroskopizität des Rb_2CO_3 war eine Bestimmung der Kopfmolarität durch Auswaage des bei 300 bis 350° vorgetrockneten Materials eben noch möglich, während bei den Versuchen mit Cs_2CO_3 die Reinheitsbestimmung und Bestimmung der Kopfmolarität durch titrimetrische Methoden ausgeführt wurde.

Die Reinheitsbestimmung der „pro analysi" angewandten Karbonate ergab beim Li_2CO_3 bis 1·07% Verunreinigungen durch Chlorid und Sulfat, die bei dem Auswägen für die Verseifung in Rechnung gestellt wurden.

Die anderen Karbonate wurden als 100% rein bei der Auswage für die Kopfmolarität angenommen, da die Analysenresultate für Na_2CO_3 und K_2CO_3 99·3 bis 99·8 % im Mittel und beim Rb_2CO_3 99·75% im Mittel ergaben. Diese Reinheitsbestimmungen wurden durch Auswaage der Karbonate durchgeführt.

Die Reinheitsbestimmung des Cs_2CO_3 geschah durch indirekte Analyse auf titrimetrischem Wege, indem durch Zugabe einer abgemessenen Menge $n/10$ HCl und Rücktitration mit Baryt und Phenolphthalein als Indikator das eine Mal das Gesamtalkali, das andere Mal in derselben Menge Cs_2CO_3-Lösung durch direkte Titration mit $n/10$ HCl die Kohlensäure als einbasische Säure bestimmt wurde.

Diese Reinheitsbestimmung ergab einen mittleren Prozentgehalt von 99·58% Cs_2CO_3, wobei in diesen Wert die größeren Fehlerquellen der indirekten Bestimmung eingehen.

Der Ester wurde zur Neutralisation etwaiger Säure im Scheidetrichter mit verdünnter $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt, der restierende Ester zur Entfernung von Alkohol mit einer konzentrierten $CaCl_2$-Lösung versetzt, längere Zeit stehen gelassen und hierauf nach Ablassen der $CaCl_2$-Lösung zur Entfernung des Wassers mit wasserfreiem Na_2SO_4 behandelt. Der so vorgereinigte Ester wurde vor jeder Verseifung einer zweimaligen gebrochenen Destillation unterworfen.

IV. Berechnung der Verseifungskonstanten.

Unseren Berechnungen liegt grundsätzlich die Schrittformel[8] zugrunde, da die Anwendung der Sprungformel mit

[8] A. Skrabal, Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 1194, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *123*, 1914, S. 1194.

ihrer abschleifenden Tendenz zuviel auf „postulierte Konstanz" hinarbeitet.

Ist E die Esterkonzentration, so lautet unser Zeitgesetz:

$$-\frac{dE}{dt} = K \,.\, E[\mathrm{OH'}]. \tag{1}$$

Die diesem Zeitgesetz zugrunde liegende Bruttoreaktion[9] ist:

$$\mathrm{CH_3 \,.\, COOR + OH' \xrightarrow{z} CH_3 \,.\, COO' + ROH}, \tag{2}$$

wenn z die Umsatzvariable bedeutet. Da wir mit Alkalikarbonaten verseifen, ist die Bruttoreaktion:

$$\mathrm{CH_3 \,.\, COOR + CO_3'' + H_2O \xrightarrow{x} CH_3 \,.\, COO' + HCO_3' + ROH}, \tag{3}$$

wobei x die Umsatzvariable bedeutet. Das Zeitgesetz der Laugenverseifung, nämlich Gleichung (1), ist zugleich das des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges der Sodaverseifung. Die Bruttovorgänge der Laugen- und Sodaverseifung sind nun nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Kinetik und Energetik der Reaktion

$$\mathrm{CO_3'' + H_2O \underset{}{\overset{y}{\rightleftharpoons}} HCO_3' + OH'} \tag{4}$$

miteinander verknüpft, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes (4) erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit geschieht und wobei y die Umsatzvariable bedeutet.

Gemäß (3) nimmt CO_3'' ab, HCO_3' zu. Wenden wir uns nun der Verseifung mit Alkalikarbonat zu und bezeichnen mit a die Anfangskonzentrationen von Ester und Karbonat, so ist das allgemein gültige Gesetz der Alkalikarbonatverseifung das der Folgewirkung:

$$\underset{a-x}{\mathrm{CH_3 \,.\, COOR}} + \underset{a-x-y}{\mathrm{CO_3''}} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{x} \underset{x}{\mathrm{CH_3 \,.\, COO'}} + \underset{x+y}{\mathrm{HCO_3'}} + \underset{x}{\mathrm{ROH}} \tag{3'}$$

$$\underset{a-x-y}{\mathrm{CO_3''}} + \mathrm{H_2O} \overset{y}{\rightleftharpoons} \underset{x+y}{\mathrm{HCO_3'}} + \underset{y}{\mathrm{OH'}}. \tag{4'}$$

Wird mit K' die Hydrolysenkonstante des Karbonats bezeichnet, so gilt nach (4'):

$$\frac{(x+y) \,.\, y}{a-x-y} = K' = \frac{w}{\delta} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-11}}, \tag{5}$$

wo $w = 10^{-14}$ das Ionenprodukt des Wassers, $\delta = 6 \cdot 10^{-11}$ die Dissoziationskonstante der Kohlensäure nach der zweiten Stufe bedeutet. Aus (5) folgt:

$$[\mathrm{OH'}] = y = K' \,.\, \frac{a - x - y}{x + y}. \tag{5'}$$

[9] A. Skrabal, Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 237.

In jenen Konzentrationsgebieten, wo die Pufferbedingung gilt, d. h. $y \ll a - x$ und $y \ll x$ [10], degeneriert (5′) zu:

$$[OH'] = y = K' \cdot \frac{a-x}{x}. \tag{5''}$$

(5″) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = KK' \cdot \frac{(a-x)^2}{x} = k \cdot \frac{(a-x)^2}{x}. \tag{6}$$

K ist die Geschwindigkeitskonstante für $[OH'] = 1$, K' die Hydrolysenkonstante des Karbonats, $k = KK'$ ist die Geschwindigkeitskonstante für $[CO_3''] = [HCO_3'] = 1$.

Aus (6) folgt durch Integration:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left\{ a \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right\}. \tag{6'}$$

Für ungleiche Anfangskonzentrationen von Ester und Karbonat, a und b, resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x) \cdot (b \quad x)}{x} \tag{7}$$

und durch Integration:

$$k = \frac{1}{(b-a) \cdot (t_2 - t_1)} \cdot \left\{ a \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - b \ln \frac{b-x_1}{b-x_2} \right\}. \tag{7'}$$

(6′) und (7′) fanden für die Konstantenberechnung bei den Molaritäten 0·1 und aufwärts Verwendung. Bei den Molaritäten 0·01 und 0·001 gilt die Pufferbedingung nicht mehr, und an Stelle von (5″) tritt jetzt (5′), und in (1) eingesetzt resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \cdot y = K(a-x) \cdot \left[-\frac{x+K'}{2} + \right.$$
$$\left. + \sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2 + K'(a-x)} \right].$$

Daraus folgt:

$$\int \frac{dx}{(a-x) \cdot \left[-\frac{x+K'}{2} + \sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2 + K'(a-x)} \right]} = K \cdot \int dt.$$

Integration durch Entwicklung der Wurzel in eine Binomialreihe führte zu keinem Resultat. Denn in jenen Konzentrationsgebieten, wo die Pufferbedingung nicht gilt, zeigt die Reihe schlechte Konvergenz, und wo sie gut konvergiert, gilt ohnehin das Pufferintegral (6′). Es blieb also nur geschlossene Integration übrig, u. zw. wie folgt:

[10] A. Musil; erscheint ungefähr gleichzeitig in den Sitzungsber. der Wiener Akademie und den Monatsheften.

$$\int \frac{(x+K').dx}{2(a-x)^2} + \int \frac{\sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2 + K'(a-x)}\,.\,dx}{(a-x)^2} = KK' \int_{t_1}^{t_2} dt =$$

$$= k(t_2 - t_1).$$

Die Integration führt zu den Teilintegralen:

$$k_1 = \frac{1}{2(t_2-t_1)} \cdot \left[\left(a+K'\right) \cdot \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}\right],$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2-t_1} \cdot \left[\frac{1}{a-x_2} \cdot \sqrt{\left(\frac{x_2-K'}{2}\right)^2 + K'a} - \frac{1}{a-x_1} \cdot \right.$$
$$\left. \cdot \sqrt{\left(\frac{x_1-K'}{2}\right)^2 + K'a}\right],$$

$$k_3 = \frac{1}{4(t_2-t_1)} \cdot \ln \left\{\frac{[2\sqrt{T_2} + (x_2-K')] \cdot [2\sqrt{T_1} - (x_1-K')]}{[2\sqrt{T_2} - (x_2-K')] \cdot [2\sqrt{T_1} + (x_1-K')]}\right\},$$

$$k_4 = -\frac{1}{2(t_2-t_1)} \cdot \frac{a-K'}{a+K'} \cdot$$
$$\cdot \ln \left\{\frac{|K'(3a+K') + x_2(a-K') + 2(a+K') \cdot \sqrt{T_2}| \cdot |a-x_1|}{|K'(3a+K') + x_1(a-K') + 2(a+K') \cdot \sqrt{T_1}| \cdot |a-x_2|}\right\}.$$

Für das gesuchte k gilt:

$$k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \tag{8}$$

wo in den Teilintegralen k_3 und k_4

$$T_1 = \left(\frac{x_1-K'}{2}\right)^2 + K'a \text{ und } T_2 = \left(\frac{x_2-K'}{2}\right)^2 + K'a$$

bedeuten. Das Teilintegral k_1 ist ungefähr die Hälfte des Pufferintegrals (6′), während die andere Hälfte von den Teilintegralen k_2, k_3 und k_4 bestritten wird. Das strenge Integral (8) liefert bei den niedrigsten Konzentrationen, wo das Pufferintegral (6′) versagt, sehr gute Resultate, da das negativ bezeichnete Teilintegral k_4 klein gegenüber den anderen 3 Teilintegralen ist. Bei höheren Konzentrationen, z. B. schon bei einer Molarität 0·1, treten im strengen Integral schädliche Differenzen auf, indem k_4 nicht mehr klein gegenüber den anderen Teilintegralen ist. Bei der Molarität 0·1 gilt aber bereits das Pufferintegral, so daß die Verwendung des Pufferintegrals (6′) bei den Molaritäten 0·1 und aufwärts und die des strengen Integrals (8) bei den Molaritäten 0·01 und 0·001 für die Konstantenberechnung gerechtfertigt erscheint.

Um sich über die verschiedenen Integrationsmöglichkeiten bei Anwendung der Alkalikarbonate als Verseifungsagens ein übersichtliches Bild zu verschaffen, ist in Tabelle 1—3 für die verschiedenen Ausgangsmolaritäten die OH′-Konzentration berechnet, u. zw.:

In der Rubrik I gemäß der Pufferbedingung $y = K' \cdot \frac{a-x}{x}$.

Rubrik II zeigt die Berechnung des y aus der für den Anfang der Reaktion gültigen Beziehung: $y = K' \cdot \frac{a-x}{x+y}$ durch Entwicklung der Wurzel in die Binomialreihe

$$y = K' \cdot \frac{a-x}{x} - K'^2 \cdot \frac{(a-x)^2}{x^3} + 2\,K'^3 \cdot \frac{(a-x)^3}{x^5} - \ldots$$

Rubrik III zeigt die Errechnung der OH′-Konzentration aus der für das Ende der Reaktion gültigen Gleichung

$$y = K' \cdot \frac{a-x-y}{x}.$$

Rubrik IV endlich gibt die Berechnung des y gemäß der strengen Relation: $y = K' \cdot \frac{a-x-y}{x+y}$, u. zw. durch Entwicklung in die Reihe

$$y = K' \cdot \frac{a-x}{x+K'} - K'^2 \cdot \frac{(a-x)^2}{(x+K')^3} + 2\,K'^3 \cdot \frac{(a-x)^3}{(x+K')^5} - \ldots$$

Die Tabelle 1—3 lehrt:

1. Die Reihen, die der Berechnung der Rubrik II und IV zugrunde liegen, konvergieren bei den Molaritäten 0·1 und aufwärts, es wäre also Integration durch Reihenentwicklung statthaft, u. zw. lauten die Integrale, wenn man die Entwicklung für y beim zweiten Gliede abbricht:

$$\int \frac{x^3\,dx}{x^2(a-x)^2 - K'(a-x)^3} = KK' \int dt \qquad \text{(II)}$$

$$\int \frac{(x+K')^3 \,.\, dx}{(x+K')^2 \,.\, (a-x)^2 - K'(a-x)^3} = KK' \int dt. \qquad \text{(IV)}$$

Zum selben Ergebnis würde entsprechend dem Zahlenmaterial der Rubrik III die Integration auf Grund des Integrals

$$\int \frac{(x+K') \,.\, dx}{(a-x)^2} = KK' \int dt \qquad \text{(III)}$$

führen.

2. Die Gültigkeit der Pufferbedingung in diesen Konzentrationsbereichen dokumentiert sich durch die Übereinstimmung der Zahlenwerte der vier Rubriken, d. h. alle vier Integrationswege führen bei diesen Konzentrationen zum selben Ergebnis.

Deshalb ist die Wahl des einfachsten Integrals, des Pufferintegrals

$$\int \frac{x\,dx}{(a-x)^2} = KK' \int dt, \qquad \text{(I)}$$

gerechtfertigt.

3. Bei den Molaritäten 0·01 und 0·001 versagt das Pufferintegral I, es versagen aber auch die Vereinfachungen des strengen Integrals, nämlich die Integrale II und III.

4. Aber auch bei Anwendung des strengen Integrals

$$\int \frac{dx}{(a-x)\cdot\left[-\frac{x+K'}{2}+\sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2+K'(a-x)}\right]} = K\cdot\int dt$$

ist bei den Molaritäten 0·01 und 0·001 Intergration durch Entwicklung in eine Binomialreihe, also Anwendung des Integrals IV wegen schlechter Konvergenz unstatthaft und geschlossene Integration erforderlich.

Die Tabellen 1—3 illustrieren an Hand einer numerischen Durchrechnung die von A. Skrabal[11] des öfteren hervorgehobene Arbeitsmethode der Kinetik, rechnerischen Schwierigkeiten durch eine zweckentsprechende Versuchsanordnung aus dem Wege zu gehen und auf möglichst einfache und durchsichtige Verhältnisse hinzuarbeiten, wie sie bei unseren Versuchen der Kopfmolarität 0·1 und aufwärts durch Anwendung des einfachen Pufferintegrals gegeben sind.

Anderseits erfordert unser Studium des kinetischen „Debye-Effektes" bei den hohen Verdünnungen Versuchsanordnungen, bei denen, wie eben gezeigt, alle rechnerischen Vereinfachungen versagen und geschlossene Integration komplizierter Integrale nötig wird.

Tabelle 1.

$a = 0{\cdot}1$.

I	II	II′	III	IV	IV′
14·0̇	12·75	13·42	14·752	12·612	13·233
6·6̇	6·444	6·459	6·6118	6·395	6·409
3·8̇	3·838	3·8397	3·8678	3·8182	3·8194
2·49̇	2·484	2·485	2·4894	2·4740	2·4742
1·6̇	1·661	1·6611	1·6614	1·6559	1·6559
1·i̇	1·109	1·1091	1·1082	1·1062	1·1062
0·714	0·713	0·7137	0·71435	0·71363	0·71363
0·41̇6̇	0·4164	0·41645	0·41587	0·41565	0·41565
0·i̇8̇5̇	0·18514	0·18515	0·18488	0·18484	0·18484

[11] A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. Chem. *42*, 1921, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *130*, 1921, S. 17.

In Tabelle 1 ist für die Kopfmolarität $a = 0{\cdot}1$ bei einem angenommenen Reaktionsverlauf von 10 zu 10 Prozent in Rubrik I die OH′-Konzentration y gemäß der Pufferbedingung gerechnet. Die so errechnete OH′-Konzentration bleibt bei sämtlichen Molaritäten gleich und ist daher in den folgenden Tabellen fortgelassen. Rubrik II und II′ bzw. IV und IV′ geben die Errechnung des y aus der für den Anfang der Reaktion gültigen Beziehung bzw. gemäß der strengen Relation mit Berücksichtigung von zwei und drei Gliedern der Reihenentwicklung. In Rubrik III ist y aus der für das Ende der Reaktion gültigen Gleichung berechnet. In allen Tabellen sind die Zahlen als $10^4 . y$ angeführt. Bei Kopfmolaritäten größer als 0·1 ist die Übereinstimmung der Integrale I, II, III und IV noch besser als in der 1. Tabelle. Die uns interessierenden Unstimmigkeiten treten erst bei Molaritäten kleiner als 0·1 auf.

Tabelle 2.

$a = 0{\cdot}01.$

II	II′	III	IV	IV′
— 7·51	59·99	12·856	— 1·307	29·899
4·444	5·926	6·1541	4·4063	5·399
3·385	3·515	3·6846	3·2559	3·3557
2·3437	2·363	2·398	2·2598	2·2757
1·6111	1·6148	1·6132	1·5628	1·5660
1·0905	1·0913	1·0813	1·0623	1·0630
0·7071	0·7073	0·69778	0·69099	0·69112
0·41449	0·4145	0·40824	0·4062	0·40622
0·1848	0·1848	0·18185	0·18149	0·18149

Tabelle 3.

$a = 0{\cdot}001.$

II	II′	III	IV	IV′
— 210·0	6540·0	5·6255	— 6·24	43·820
— 15·55	132·6	3·637	+ 0·03	7·184
— 1·152	11·92	2·5004	1·1608	2·5962
+ 0·937	2·89	1·7646	1·2151	1·5573
1·1109	1·482	1·2502	1·0158	1·1037
0·9053	0·9815	0·8697	0·77105	0·79343
0·6415	0·6564	0·5770	0·53859	0·54371
0·39496	0·3972	0·3449	0·33259	0·33347
0·18137	0·18139	0·1562	0·15395	0·15402

Die numerische Durchrechnung lehrt, daß die aus der für den Anfang der Reaktion gültigen Beziehung II und aus der strengen Relation IV entwickelten Reihen für die OH′-Konzen-

tration bei Molaritäten 0·1 und höher gute, bei Molaritäten kleiner als 0·1 schlechte Konvergenz zeigen und um so schlechter, je geringer die Molarität wird. Des weiteren zeigt sich bei ein und derselben Kopfmolarität zunehmende Konvergenz im Zuge der Reaktion. Schließlich lehrt der Vergleich aller sechs Bestimmungsmöglichkeiten (I, II, II′, III, IV, IV′) für die OH′-Konzentration, daß bei allen Molaritäten die Übereinstimmung am Anfang der Reaktion am schlechtesten, gegen Ende der Reaktion am besten ist, ein Hinweis darauf, daß bei den Molaritäten 0·01 und besonders 0·001 den aus dem Ende der Reaktion resultierenden Konstanten das größte Gewicht beizumessen ist, soweit nicht geschlossene Integration Platz greift. Daraus folgt, daß die Differenz zwischen den Konstantenwerten der geschlossenen Integration gemäß 8 und des Pufferintegrals 6′ im Zuge der Reaktion abnehmen muß, wie dies auch in der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung unserer Experimentaldaten zum Ausdrucke kommt.

V. Die Verseifung des Methylazetats mit Alkalikarbonaten.

Im folgenden sind die nach steigenden Konzentrationen geordneten Experimentaldaten wiedergegeben. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter, die Zeit t in Minuten angegeben. Als Mischzeit M. Z. ist die Zeit vom Zertrümmern der Estereprouvette bis zur ersten Probeentnahme, als Nullzeit die erste Probeentnahme gewählt. Die Versuchstemperatur ist überall 25° C.

Kopfmolarität 0·001.

Da die Versuchsdaten bei dieser Molarität im theoretischen Teil einer numerischen Fruktifizierung zugeführt werden, sind sämtliche Konstante durch geschlossene Integration gemäß des strengen Integrals $k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ berechnet, vergleichsweise die Werte des Pufferintegrals, nämlich k', und die Abweichung $k - k' = \Delta$ beigefügt.

Bei den 0·001 mol. Verseifungen mit Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3 ist den eben im vorigen angeführten Gründen in experimenteller Hinsicht dadurch Rechnung getragen, daß möglichst große Mischzeiten gewählt wurden, um die aus dem Ende der Reaktion resultierenden Konstanten rein herauszuarbeiten, denen nach vorigem das größte Gewicht zukommt. Mit steigender Molarität wird das Pufferintegral immer leistungsfähiger, so daß wir schon bei der Kopfmolarität 0·1 nicht den aus dem Ende der Reaktion ermittelten Konstanten, sondern aus anderen Gründen [12] den Konstanten im Gebiete des 50%igen Reaktionsablaufes das größte Gewicht beizulegen haben. Die klein ge-

[12] F. O. Rice, F. Fryling, W. Wesolowski, Journ. Amer. Chem. Soc. *46*, 1924, S. 2405.

druckten Ziffern haben Korrektionsbedeutung und resultieren bei der Angabe der cm^3 0·1 n. HCl aus dem Faktor der Titerflüssigkeit.

Tabelle 4. B. Geister.

$0{\cdot}000975\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}000975\ Rb_2CO_3$										
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl [13]	$a-x$	$10^3.k_1$	$10^3.k_2$	$10^3.k_3$	$10^3.k_4$	$10^3.k$	$10^3.k'$	Δ
0	$6{\cdot}35_4$	0·0012708	0·0002958	—	—	—	—	—	—	—
162	$6{\cdot}03_4$	0·0012068	0·0002318	2·537	3·228	0·203	— 0·625	5·343	4·114	1·229
468	$5{\cdot}69_1$	0·0011382	0·0001632	2·810	3·352	1·109	— 0·456	6·815	4·631	2·184
984	$5{\cdot}43_1$	0·0010862	0·0001112	2·798	3·157	1·164	— 0·287	6·832	4·864	1·968

Reaktionsgemisch 5000 cm^3; Probe 500 cm^3; M. Z. 60 Minuten.

Tabelle 5. A. Philippou.

$0{\cdot}0008873\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}0008873\ Cs_2CO_3$										
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k_1$	$10^3.k_2$	$10^3.k_3$	$10^3.k_4$	$10^3.k$	$10^3.k'$	Δ
0	$3{\cdot}43_7$	0·0011456	0·0002583	—	—	—	—	—	—	—
243	$3{\cdot}21_5$	0·0010716	0·0001843	2·676	3·321	0·164	— 0·545	5·616	4·286	1·330
759	$2{\cdot}94_9$	0·0009830	0·0000957	4·673	5·311	0·0926	— 2·08	7·997	5·446	2·551

Reaktionsgemisch 3000 cm^3; Probe 300 cm^3; M. Z. 80 Minuten.

Tabelle 6. B. Geister.

$0{\cdot}001032_6\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}001032_6\ Na_2CO_3$										
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k_1$	$10^3.k_2$	$10^3.k_3$	$10^3.k_4$	$10^3.k$	$10^3.k'$	Δ
0	$8{\cdot}66_9$	0·0017338	0·0007012	—	—	—	—	—	—	—
58	$8{\cdot}01_8$	0·0016036	0·0005710	1·586	2·890	1·618	—1·774	4·320	2·241	2·079
138	$7{\cdot}36_3$	0·0014726	0·0004400	2·279	3·609	0·952	—1·556	5·284	3·477	1·807
290	$6{\cdot}71_4$	0·0013428	0·0003102	2·662	3·623	0·4428	—1·064	5·664	4·161	1·503
548	$6{\cdot}17_4$	0·0012348	0·0002022	2·841	3·578	0·1847	—0·6309	5·972	4·737	1·235
1064	$5{\cdot}77_9$	0·0011558	0·0001232	3·102	3·659	0·0699	—0·3088	6·522	5·375	1·147

Reaktionsgemisch 5000 cm^3; Probe 500 cm^3; M. Z. 40 Minuten.

Die Differenz Δ zeigt hier ganz im Sinne der im vorigen herausgearbeiteten Leistungsfähigkeit der geschlossenen Integration gegenüber der des Pufferintegrals einen schönen Abfall im Zuge der Reaktion.

Die Kochzeit nach dem Abstoppen der Reaktion mit heißer $BaCl_2$-Lösung betrug in obigen drei Versuchen je 40 Minuten.

[13] Das Symbol HCl gibt den Verbrauch an HCl in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches an.

Kopfmolarität 0·002, 0·005, 0·01.

Da das Versuchsmaterial dieser Molaritäten im theoretischen Teil keinerlei numerische Verwendung findet, genügt für den qualitativen Vergleich die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach dem Pufferintegral, obwohl gemäß Tabelle 2 und 3 bei obigen Molaritäten das strenge Integral Verwendung finden müßte.

Tabelle 7. A. Philippou.

0·00206 $CH_3.COOCH_3$ + 0·00206 Cs_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$8·10_3$	0·002701	0·000641	—
70	$7·95_0$	0·002650	0·000590	$2·78_5$
370	$7·47_3$	0·002491	0·000431	$3·16_9$
770	$7·10_4$	0·002368	0·000308	$3·67_0$

Reaktionsgemisch 3000 cm^3; Probe 300 cm^3; M. Z. 60 Minuten; K. Z. 40 Minuten.

Tabelle 8. E. Korschelt.

0·005028 $CH_3.COOCH_3$ + 0·005028 Li_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$27·14_0$	0·009047	0·004019	—
19	$26·03_2$	0·008677	0·003649	$1·60_1$
55	$24·53_8$	0·008179	0·003151	$1·98_0$
136	$22·53_4$	0·007511	0·002483	$2·35_5$
397	$19·38_0$	0·006460	0·001432	$3·58_5$

Reaktionsgemisch 3000 cm^3; Probe 300 cm^3; M. Z. 20 Minuten; K. Z. 40 Minuten.

Tabelle 9. H. Quidde.

0·005019 $CH_3.COOCH_3$ + 0·005019 Li_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$26·33_6$	0·008779	0·003760	—
19	$25·62_3$	0·008541	0·003522	$1·29_5$
59	$24·12_7$	0·008042	0·003023	$2·13_1$
149	$22·12_4$	0·007375	0·002356	$2·42_5$
409	$18·97_0$	0·006323	0·001304	$4·33_4$

Reaktionsgemisch 3000 cm^3; Probe 300 cm^3; M. Z. 30 Minuten; K. Z. 40 Minuten.

In den folgenden Tabellen mit der Kopfmolarität 0·01 beträgt durchwegs das Reaktionsgemisch 2000 cm^3, die Probe 200 cm^3.

Um die Abweichungen der Konstantenwerte des strengen Integrals von denen des Pufferintegrals bei der Kopfmolarität 0·01 zu exemplifizieren, seien für einen Fall beide Integrale gerechnet.

Tabelle 10. B. Geister.

$0{\cdot}01057\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}01057\ Rb_2CO_3$										
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k_1$	$10^3.k_2$	$10^3.k_3$	$10^3.k_4$	$10^3.k$	$10^3.k'$	Δ
0	36·10	0·01805	0·00748	—	—	—	—	—	—	—
4	35·80	0·01790	0·00733	1·10	3·262	5·742	— 6·566	3·538	2·163	1·375
10	35·38	0·01769	0·00712	1·195	3·25	3·533	— 6·077	1·901	2·245	— 0·344
19	34·80	0·01740	0·00683	1·251	3·261	3·722	— 5·541	2·693	2·383	0·310
49	33·32	0·01666	0·00609	1·272	2·996	2·600	— 4·184	2·684	2·446	0·238
145	30·54	0·01527	0·00470	1·367	2·638	1·282	— 2·470	2·817	2·648	0·169
287	28·36	0·01418	0·00361	1·500	2·402	0·565	— 1·421	3·046	2·923	0·123
1437	23·86	0·01193	0·00136	1·715	2·134	0·118	— 0·5204	3·447	3·196	0·251

M. Z. 45 Minuten; K. Z. 30 Minuten.

Auch hier zeigt die Differenz Δ in Übereinstimmung mit unseren allgemein rechnerischen Überlegungen im vorigen merklichen Abfall im Zuge der Reaktion, nur ist sie viel kleiner als in der 6. Tabelle, d. h. mit steigender Konzentration wird in Übereinstimmung mit den Forderungen des Zahlenmaterials der 2. und 3. Tabelle das Pufferintegral leistungsfähiger.

Wenn wir die Teilintegrale k_1, k_2, k_3 und k_4 bei der Molarität 0·001 (6. Tabelle) und 0·01 (10. Tabelle) miteinander vergleichen, so zeigt k_1 ein langsames Ansteigen, k_2 ein langsames Fallen, k_3 ein starkes Fallen und k_4 ein rasches Ansteigen im Zuge der Reaktion. Mit zunehmender Konzentration nimmt besonders bei den Teilintegralen k_3 und k_4 die Intensität des Fallens bzw. Steigens zu, wie dies im späteren bei der Molarität 0·1 besonders schön zum Ausdruck kommt.

In den folgenden Tabellen betrug die Misch- und Kochzeit 15—20 Minuten.

Tabelle 11. E. Korschelt.

$0{\cdot}01012_9\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}01012_9\ Li_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$37{\cdot}08_4$	0·018542	0·008413	—
4	$36{\cdot}68_4$	0·018342	0·008213	$1{\cdot}33_3$
9	$36{\cdot}20_0$	0·018100	0·007971	$1{\cdot}53_8$
19	$35{\cdot}41_3$	0·017707	0·007578	$1{\cdot}51_4$
49	$33{\cdot}74_1$	0·016871	0·006742	$1{\cdot}63_1$
148	$30{\cdot}80_7$	0·015404	0·005275	$1{\cdot}74_1$
286	$28{\cdot}69_1$	0·014346	0·004217	$1{\cdot}86_9$
1455	$23{\cdot}78_2$	0·011891	0·001762	$2{\cdot}11_6$

Tabelle 12. E. Korschelt.

$0{\cdot}009883\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}009883\ Na_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$36{\cdot}74_2$	0·018371	0·008488	—
5	$36{\cdot}04_8$	0·018024	0·008141	$1{\cdot}57_6$
15	$34{\cdot}94_6$	0·017473	0·007590	$1{\cdot}80_4$
45	$32{\cdot}84_2$	0·016421	0·006538	$2{\cdot}01_1$
143	$29{\cdot}62_2$	0·014811	0·004928	$2{\cdot}15_5$
282	$27{\cdot}25_0$	0·013625	0·003742	$2{\cdot}58_8$
1451	$22{\cdot}53_2$	0·011266	0·001383	$3{\cdot}00_3$

Tabelle 13. B. Geister.

$0{\cdot}01017_3\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}01017_3\ Na_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$37{\cdot}34_8$	0·018674	0·008501	—
4	$36{\cdot}88_2$	0·018441	0·008268	$1{\cdot}40_3$
12	$36{\cdot}00_4$	0·018002	0·007829	$1{\cdot}80_6$
19	$35{\cdot}35_2$	0·017676	0·007503	$2{\cdot}00_7$
49	$33{\cdot}32_6$	0·016663	0·006490	$2{\cdot}23_3$
147	$30{\cdot}14_6$	0·015073	0·004900	$2{\cdot}31_6$
285	$27{\cdot}94_6$	0·013973	0·003800	$2{\cdot}51_3$
985	$24{\cdot}05_0$	0·012025	0·001852	$2{\cdot}99_6$

Tabelle 14. H. Quidde.

$0{\cdot}01018_6\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}01018_6\ Na_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$36{\cdot}78_3$	0·018392	0·008206	—
4	$36{\cdot}48_7$	0·018244	0·008058	$1{\cdot}12_.$
9	$36{\cdot}01_6$	0·018008	0·007822	$1{\cdot}71_6$
19	$35{\cdot}23_0$	0·017615	0·007429	$1{\cdot}72_2$
49	$33{\cdot}30_9$	0·016655	0·006469	$2{\cdot}17_5$
127	$30{\cdot}63_3$	0·015317	0·005131	$2{\cdot}29_0$
266	$28{\cdot}01_0$	0·014005	0·003819	$2{\cdot}78_2$
1455	$22{\cdot}97_1$	0·011486	0·001300	$3{\cdot}44_2$

Die letzten drei von verschiedenen Experimentatoren durchgemessenen Tabellen erweisen zur Genüge die Vorzüge unserer Analysenmethode. Als Vergleich diene die folgende von mir seinerzeit durchgemessene Tabelle, bei der der Reaktionsfortschritt nach der alten Analysenmethode, also ohne sofortiges Aufkochen des $BaCO_3$-Niederschlages nach dem Abstoppen mit $BaCl_2$-Lösung, ermittelt wurde.

Tabelle 15.

$0{\cdot}01099_3$ $CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}01099_3$ Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	$41{\cdot}16_2$	0·020581	0·009588	—
4	$40{\cdot}11_4$	0·020057	0·009064	2·52
9	$38{\cdot}97_0$	0·019485	0·008492	3·30
19	$37{\cdot}43_4$	0·018717	0·007724	3·39
49	$34{\cdot}34_0$	0·017170	0·006177	4·43
148	$29{\cdot}78_4$	0·014892	0·003899	5·86
286	$27{\cdot}06_8$	0·013534	0·002541	7·82
1455	$23{\cdot}23_8$	0·011619	0·000626	9·87

Die Tabelle zeigt ganz im Sinne der im früheren durchgeführten Rechnung, wie die im Zuge der Reaktion zunehmende Löslichkeit des $BaCO_3$-Niederschlages in kohlensäurehaltigem Wasser die Werte der Geschwindigkeitskonstanten verfälscht und dies um so mehr, bei je geringeren Ausgangsmolaritäten man verseift.

Tabelle 16. E. Korschelt.

$0{\cdot}01018_3$ $CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}01018_3$ Rb_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	$36{\cdot}04_2$	0·018021	0·007838	—
4	$35{\cdot}62_7$	0·017814	0·007631	$2{\cdot}11_6$
9	$35{\cdot}13_8$	0·017569	0·007386	$2{\cdot}32_7$
19	$34{\cdot}28_8$	0·017144	0·006961	$2{\cdot}49_1$
49	$32{\cdot}43_0$	0·016215	0·006032	$2{\cdot}73_5$
148	$29{\cdot}38_6$	0·014693	0·004510	$2{\cdot}81_7$
285	$27{\cdot}36_6$	0·013683	0·003500	$2{\cdot}90_5$
1435	$23{\cdot}06_6$	0·011533	0·001350	$3{\cdot}20_0$

Kopfmolarität 0·1.

Obwohl die Versuchsdaten bei dieser Molarität im theoretischen Teil quantitativ fruktifiziert werden, genügt für die Konstantenberechnung bereits das Pufferintegral, wie schon früher gezeigt wurde. Reaktionsgemisch durchwegs 500 cm^3, Probe 50 cm^3.

Bei dieser Molarität wurden zwei Versuchsserien von zwei verschiedenen Experimentatoren unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt, u. zw. das eine Mal gemeinsam mit B. Geister, das andere Mal gemeinsam mit H. Thalhofer. Bei den Versuchen mit B. Geister wurden die Alkalikarbonate scharf getrocknet und möglichst kurze Mischzeiten

(1 bis 2 Minuten) eingehalten. Bei den Versuchen mit H. Thalhofer wurden Li-, Na-Karbonat stets bei 110 bis 120°, Rb-Karbonat bei 300° getrocknet, die Mischzeit betrug durchwegs 10 Minuten. Bei den Versuchen mit B. Geister wurde beim Trocknen von Li-, Na- und K-Karbonat nie über die Temperatur von 160°, beim Rb-Karbonat nie über 350° hinausgegangen. Die Kopfmolarität bei den Cs-Messungen wurde in beiden Fällen nicht wie bei den übrigen Karbonaten durch Auswaage, sondern titrimetrisch ermittelt.

Es konnte des weiteren durch Wahl absichtlich langer Mischzeiten bzw. lufttrockene Einwaage der Karbonate in Nebenversuchen deutlich gezeigt werden, daß in diesen Fällen zu hohe Konstantenwerte resultieren, was die geringfügigen Unterschiede zwischen den Daten von B. Geister und H. Thalhofer zur Genüge erklärt. Wichtig ist nur, daß man beim Studium der individuellen Abweichungen bei den einzelnen Karbonaten immer unter den gleichen Versuchsbedingungen arbeitet.

Versuche mit B. Geister.

Tabelle 17.

$0{\cdot}09977\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}09977\ Li_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	$86{\cdot}83_0$	0·17366	0·07389	—
5	$86{\cdot}41_0$	0·17282	0·07305	0·831
28	$84{\cdot}66_5$	0·16933	0·06956	0·850
70	$82{\cdot}24_0$	0·16448	0·06471	0·864
145	$79{\cdot}08_0$	0·15816	0·05839	0·853
465	$71{\cdot}84_5$	0·14369	0·04392	0·869
1505	$63{\cdot}49_5$	0·12699	0·02722	0·881

Tabelle 18.

$0{\cdot}1001_8\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}1001_8\ Na_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	$94{\cdot}45_3$	0·188906	0·088726	—
5	$93{\cdot}23_2$	0·186464	0·086284	0·813
28	$89{\cdot}32_3$	0·178646	0·078466	0·901
70	$85{\cdot}16_4$	0·170328	0·070148	0·937
145	$80{\cdot}64_4$	0·161288	0·061108	0·977
260	$76{\cdot}43_6$	0·152872	0·052692	0·988
465	$71{\cdot}84_0$	0·143680	0·043500	1·025

Tabelle 19.

$0{\cdot}09954_8\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}09954_8\ K_2CO_2$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$93{\cdot}91_9$	0·187838	0·088290	—
5	$92{\cdot}39_4$	0·184788	0·085240	$1{\cdot}10_8$
28	$87{\cdot}83_0$	0·175660	0·076112	$1{\cdot}16_0$
70	$83{\cdot}34_7$	0·166694	0·067146	$1{\cdot}17_3$
145	$78{\cdot}72_4$	0·157448	0·057900	$1{\cdot}18_0$
260	$74{\cdot}44_8$	0·148896	0·049348	$1{\cdot}20_1$
465	$69{\cdot}94_7$	0·139894	0·040346	$1{\cdot}21_3$

Tabelle 20.

$0{\cdot}09645\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}09645\ Cs_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$39{\cdot}48_0$	0·15792	0·06147	—
5	$39{\cdot}16_2$	0·15665	0·06020	$2{\cdot}42_8$
28	$37{\cdot}95_0$	0·15180	0·05535	$2{\cdot}45_2$
70	$36{\cdot}23_5$	0·14494	0·04849	$2{\cdot}72_1$
145	$34{\cdot}28_7$	0·13715	0·04070	$2{\cdot}74_1$
260	$32{\cdot}41_5$	0·12966	0·03321	$2{\cdot}87_9$
465	$30{\cdot}49_2$	0·12197	0·02552	$2{\cdot}98_4$
1505	$27{\cdot}24_7$	0·10899	0·01254	$3{\cdot}07_8$

Reaktionsgemisch 250 cm^3; Probe 25 cm^3.

Versuche mit H. Thalhofer.

Tabelle 21.

$0{\cdot}1020\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}1020\ Li_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	96·24	0·19248	0·09048	—
5	94·50	0·18900	0·08700	$1{\cdot}17_6$
28	89·96	0·17992	0·07792	$1{\cdot}21_3$
70	85·16	0·17032	0·06832	$1{\cdot}24_8$
145	80·21	0·16042	0·05842	$1{\cdot}28_6$
260	75·66	0·15132	0·04932	$1{\cdot}32_9$
465	70·89	0·14178	0·03978	$1{\cdot}37_0$
1505	61·95	0·12390	0·02190	$1{\cdot}43_8$

In der 22. und 23. Tabelle ist das strenge und das Pufferintegral ausgerechnet. Bei der Kopfmolarität 0·1 wird die Differenz Δ zwischen strengem und Pufferintegral noch kleiner, als

sie bei der Molarität 0·01 war, d. h. in Übereinstimmung mit unseren allgemeinen Überlegungen im früheren erreicht das Pufferintegral bei der Molarität 0·1 und aufwärts seine volle Leistungsfähigkeit. Wie schon früher betont, steigt das Teil-

Tabelle 22.

$0{\cdot}1023_5\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}1023_5\ Na_2CO_3$										
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k_1$	$10^3.k_2$	$10^3.k_3$	$10^3.k_4$	$10^3.k$	$10^3.k'$	Δ
0	$97{\cdot}49_5$	0·19499	0·09264	—	—	—	—	—	—	—
5	$95{\cdot}42_6$	0·19085	0·08850	0·630	4·436	29·17	−32·89	1·346	1·184	+0·162
28	$90{\cdot}27_5$	0·18055	0·07820	0·637	3·127	11·01	−13·52	1·254	1·244	+0·010
70	$85{\cdot}34_0$	0·17068	0·06833	0·644	2·210	3·93	− 5·486	1·298	1·301	−0·003
145	$80{\cdot}20_0$	0·16040	0·05805	0·687	1·757	1·693	− 2·791	1·346	1·363	−0·017
260	$75{\cdot}53_4$	0·15107	0·04872	0·708	1·464	0·840	− 1·573	1·439	1·414	+0·025
465	$70{\cdot}68_3$	0·14137	0·03902	0·734	1·272	0·431	− 0·939	1·498	1·464	+0·034
1505	$61{\cdot}72_6$	0·12345	0·02110	0·777	1·072	0·121	− 0·413	1·557	1·550	+0·007

Tabelle 23.

$0{\cdot}1021_3\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}1021_3\ Rb_2CO_3$										
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k_1$	$10^3.k_2$	$10^3.k_3$	$10^3.k_4$	$10^3.k$	$10^3.k'$	Δ
0	88·06	0·17612	0·07399	—	—	—	—	—	—	—
5	87·14	0·17428	0·07215	1·013	3·46	6·127	−8·563	2·037	2·007	0·030
28	83·77	0·16754	0·06541	1·044	3·13	4·294	−6·364	2·104	2·077	0·027
70	79·76	0·15952	0·05739	1·018	2·583	2·323	−3·721	2·203	2·098	0·105
145	75·09	0·15018	0·04805	1·184	2·13	1·334	−2·342	2·306	2·242	0·064
260	70·43	0·14086	0·03873	1·290	2·02	1·106	−1·760	2·656	2·572	0·084
465	65·90	0·13180	0·02967	1·317	1·969	0·329	−0·906	2·709	2·628	0·081
1505	58·31	0·11662	0·01449	1·471	1·736	0·0909	−0·436	2·863	2·778	0·085

Tabelle 24. A. Philippou.

$0{\cdot}09645\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}09645\ Cs_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a-x$	$10^3.k$
0	$77{\cdot}34_4$	0·15469	0·05824	—
5	$76{\cdot}80_5$	0·15361	0·05716	$2{\cdot}51_5$
28	$74{\cdot}52_8$	0·14905	0·05260	$2{\cdot}74_6$
70	$71{\cdot}31_0$	0·14262	0·04617	$2{\cdot}97_5$
145	$67{\cdot}37_5$	0·13475	0·03830	$3{\cdot}23_1$
260	$63{\cdot}57_3$	0·12715	0·03070	$3{\cdot}49_7$
465	$59{\cdot}67_4$	0·11935	0·02290	$3{\cdot}79_0$
1505	$53{\cdot}38_4$	0·10677	0·01032	$4{\cdot}17_7$

integral k_1 langsam an, k_2 fällt langsam und die fallende bzw. steigende Tendenz von k_3 bzw. k_4 wird jetzt besonders stark, d. h. im strengen Integral treten jetzt besonders am Anfang der Reaktion langsam schädliche Differenzen auf, was die alleinige Anwendung des Pufferintegrals bei den höheren Molaritäten als gerechtfertigt erscheinen läßt.

Am Schlusse möge noch gezeigt sein, wie selbst noch bei der Molarität 0·1 bei Anwendung der alten $BaCl_2$-Methode die Löslichkeit des $BaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser die Konstantenwerte beeinflußt, wenn auch im Einklang mit unserer früheren Rechnung nicht mehr so stark wie bei der Molarität 0·01. Man vergleiche hiezu die 22. mit der 25. Tabelle.

Tabelle 25. A. Musil.

$0{\cdot}1042_3\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}1042_3\ Na_2CO_3$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	$97{\cdot}15_0$	0·19430	0·09007	—
5	$94{\cdot}61_5$	0·18923	0·08500	$2{\cdot}21_3$
28	$88{:}86_5$	0·17773	0·07350	$2{\cdot}01_8$
70	$82{\cdot}91_5$	0·16583	0·06160	$2{\cdot}31_8$
145	$77{\cdot}20_0$	0·15440	0·05017	$2{\cdot}40_3$
260	$72{\cdot}39_3$	0·14479	0·04056	$2{\cdot}43_2$
465	$67{\cdot}77_4$	0·13555	0·03132	$2{\cdot}43_8$
1505	$59{\cdot}44_8$	0·11889	0·01466	$2{\cdot}90_6$

Kopfmolarität 0·5.

Bei dieser Molarität wurde die Rubrik HCl in den Tabellen aus dem Verbrauch an $n/2$ HCl ermittelt, das Reaktionsgemisch betrug durchwegs 250 cm^3, die Probe 25 cm^3, die Mischzeit 20 bis 25 Minuten.

Tabelle 26. B. Geister.

$0{\cdot}4781_{27}\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}4781_{27}\ Na_2CO_3$			
t	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	0·86120	0·38307	—
5	0·85554	0·37741	0·766
28	0·83411	0·35598	0·772
70	0·80593	0·32780	0·786
145	0·77208	0·29395	0·787
260	0·73638	0·25825	0·825
465	0·69565	0·21752	0·854

Tabelle 27. B. Geister.

$0{\cdot}4814_7\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}4814_7\ K_2CO_3$			
t	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	0·87348	0·39201	—
5	0·86609	0·38462	0·912
28	0·83961	0·35814	0·929
70	0·80708	0·32561	0·930
145	0·76937	0·28790	0·940
285	0·72492	0·24345	0·949
465	0·69087	0·20940	0·950

Tabelle 28. H. Thalhofer.

$0{\cdot}4985\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}4985\ Rb_2CO_3$			
t	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	0·93992	0·44142	—
6	0·92664	0·42814	$0{\cdot}748_0$
28	0·89421	0·39571	$0{\cdot}756_1$
70	0·85733	0·35883	$0{\cdot}753_7$
146	0·81740	0·31890	$0{\cdot}736_5$
266	0·77629	0·27779	$0{\cdot}777_4$
475	0·73397	0·23547	$0{\cdot}752_3$
1543	0·64452	0·14602	$0{\cdot}766_9$

Kopfmolarität 1·0 und aufwärts.

Bei dieser Molarität ermittelt sich die Tabellenrubrik HCl aus dem Verbrauch an $n/1$ HCl; das Reaktionsgemisch betrug wieder 250 cm^3, die Probe 25 cm^3; die Mischzeit war ca. 60 Minuten, da sich der Ester in der konzentrierten Lösung nur langsam löst.

Tabelle 29. B. Geister.

$1{\cdot}0165_3\ CH_3.COOCH_3 + 1{\cdot}0165_3\ Na_2CO_3$			
t	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	1·81096	0·79443	—
5	1·80388	0·78735	$0{\cdot}494_0$
28	1·77601	0·75948	$0{\cdot}493_9$
70	1·72912	6·71259	$0{\cdot}580_4$
145	1·66763	0·65110	$0{\cdot}592_8$
260	1·60571	0·58918	$0{\cdot}557_8$
465	1·53847	0·52194	$0{\cdot}493_1$

Tabelle 30. B. Geister.

$0{\cdot}9426\ CH_3.COOCH_3 + 0{\cdot}9426\ K_2CO_3$			
t	HCl	$a - x$	$10^3.k$
0	1·59840	0·65580	—
5	1·59358	0·65098	0·640
28	1·57406	0·63146	0·626
70	1·54188	0·59928	0·664
145	1·49210	0·54950	0·744
260	1·43894	0·49634	0·713
465	1·37604	0·43344	0·684
1505	1·23790	0·29530	0·609

Das bisher gebrachte Tabellenmaterial ist nur ein kleiner Teil des gesamten Versuchsmaterials, das in gedrängter Form in einer späteren Arbeit nachgetragen werden soll.

Hier genügt es vorläufig, an der Hand der im Detail gebrachten Versuchsergebnisse das Wesentliche unserer reaktionskinetischen Anomalie-Studien herausgearbeitet zu haben.

VI. Graphische Darstellung unserer Experimentaldaten.

Im folgenden sind die nach steigenden Molaritäten geordneten Versuchsdaten graphisch dargestellt, u. zw. die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration.

Für die graphische Darstellung müßte man, streng genommen, aus den für einen Zeit-Abschnitt gerechneten Geschwindigkeitskonstanten der Tabellen die für einen Zeit-Punkt gültigen Geschwindigkeitskonstanten berechnen, u. zw. durch Einführung der „effektiven" Konzentration[14]. Wir gehen hiebei von der Differentialgleichung (6) im vorigen

$$\frac{dx}{dt} = k_e \cdot \frac{(a-x)^2}{x} \qquad (6)$$

aus. Dann folgt für die effektive Konzentration x_e die Beziehung

[14] A. Fuhrmann, Z. physikal. Chem. *4*, 1889, S. 520; R. E. De Lury, J. physic. Chem. *10*, 1906, S. 423; A. Skrabal, Monatsh. Chem. *38*, 1917, S. 159, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *126*, 1917, S. 159.

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = k_e \cdot \frac{(a - x_e)^2}{x_e} \tag{6'}$$

oder durch Auflösung dieser Gleichung nach x_e

$$x_e = a + \frac{x_2 - x_1}{2\,k_e\,(t_2 - t_1)} - \sqrt{\left[a + \frac{x_2 - x_1}{2\,k_e\,(t_2 - t_1)}\right]^2 - a^2}. \tag{6''}$$

Wie man unmittelbar ersieht, geschieht die Berechnung der effektiven Konzentration x_e durch Auflösen des Differentialquotienten des Geschwindigkeitsausdruckes in einen Differenzenquotienten unter gleichzeitiger Substitution der laufenden Konzentration x durch die effektive Konzentration x_e, wobei dann letztere aus den laufenden Konzentrationen gemäß 6″ folgt.

Die numerische Durchrechnung unserer Versuchsdaten lehrte, daß z. B. für die Kopfmolarität 0·1 bei den Li-, Na- und K-Messungen effektive und mittlere Konzentration

$$x_m = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

zusammenfallen. Bei den Rb- und Cs-Messungen ist dies nur mehr näherungsweise der Fall.

Da es sich aber bei unserer graphischen Darstellung bloß um qualitative Zusammenhänge handelt, ist in unseren Figuren der Einfachheit halber durchwegs die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration aufgetragen, u. zw. die mittlere Konzentration x_m auf der Abszisse in positiven Zehnerpotenzen, die Konstante durchwegs als $10^4 . k$ auf der Ordinate.

Gehen wir nun zur Interpretation unserer Schaubilder über:

I. Vergleichen wir die Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Ester- und „totaler ionaler" Konzentration für die verschiedenen Alkalikarbonate, so lehrt

1. Fig. 2, der das Versuchsmaterial bei der niedrigsten Kopfmolarität 0·001 (4., 5., 6. Tabelle) zugrunde liegt, folgendes:

In der Grenze für sehr hohe Verdünnung streben die „Konstanten" der Verseifung des Methylazetates mit sämtlichen Alkalikarbonaten als Verseifungsagens demselben Grenzwert zu.

2. Fig. 3 gibt die graphische Übersicht unseres Versuchsmaterials bei der Kopfmolarität 0·01 (10., 11., 12., 13., 16. Tabelle).

Gemäß dieser Figur zeigen die Geschwindigkeitskonstanten für konstante „totale Ionenkonzentration" einen Anstieg in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs.

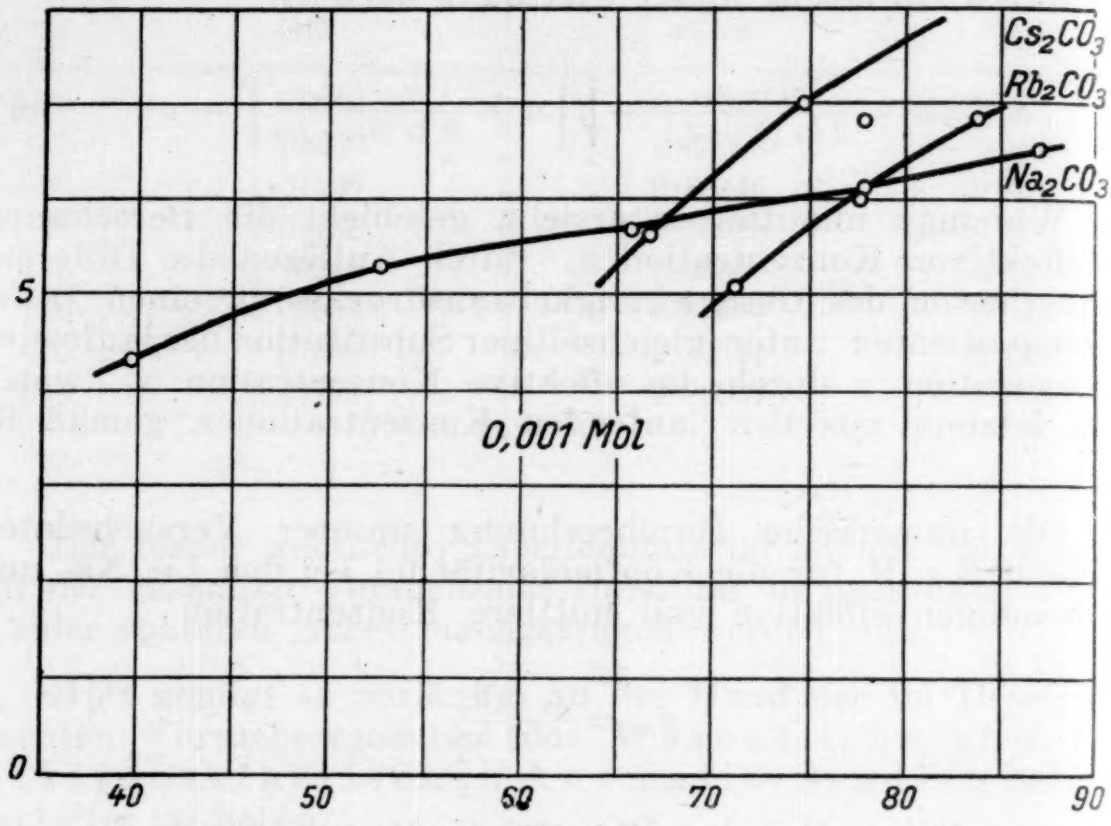


Fig. 2.

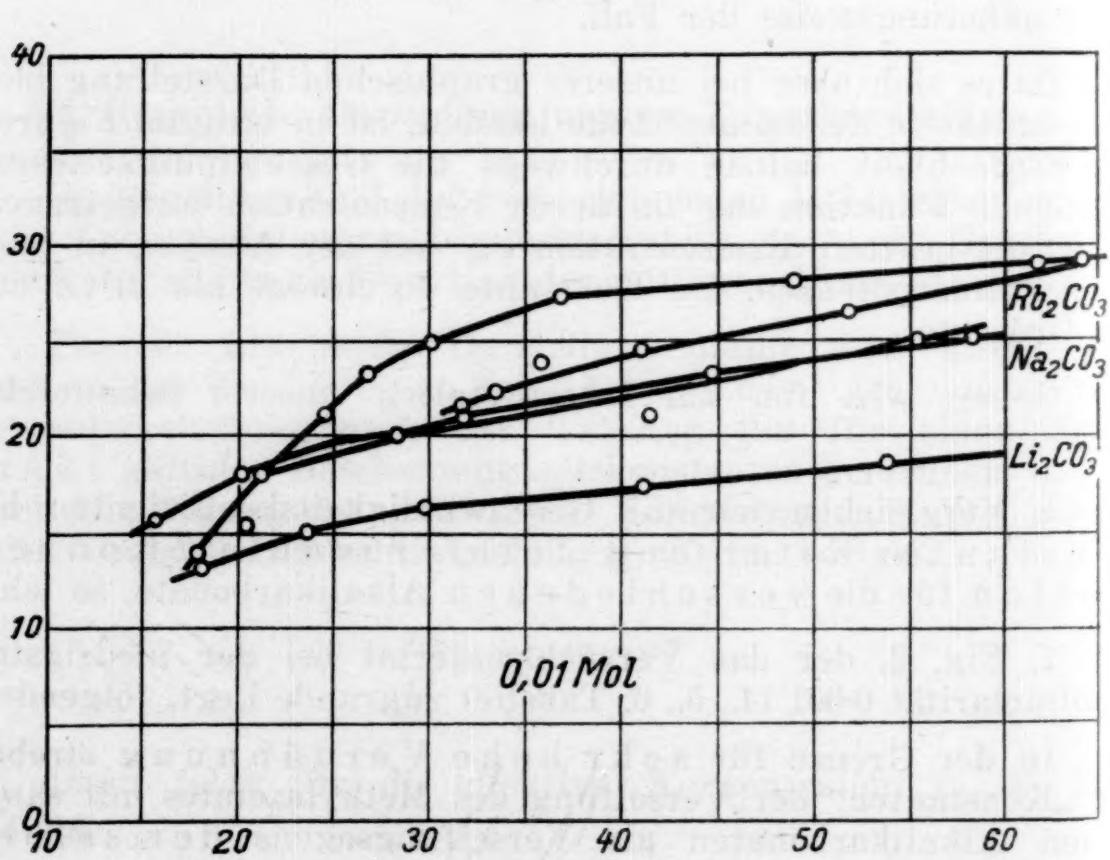


Fig. 3.

3. Fig. 4 und Fig. 5 spiegeln das Versuchsmaterial bei der Kopfmolarität 0·1 wider, u. zw. Fig. 4 das Zahlenmaterial der

17., 18., 19., 23., 20. Tabelle und Fig. 5 das der 21., 22., 23., 24. Tabelle.

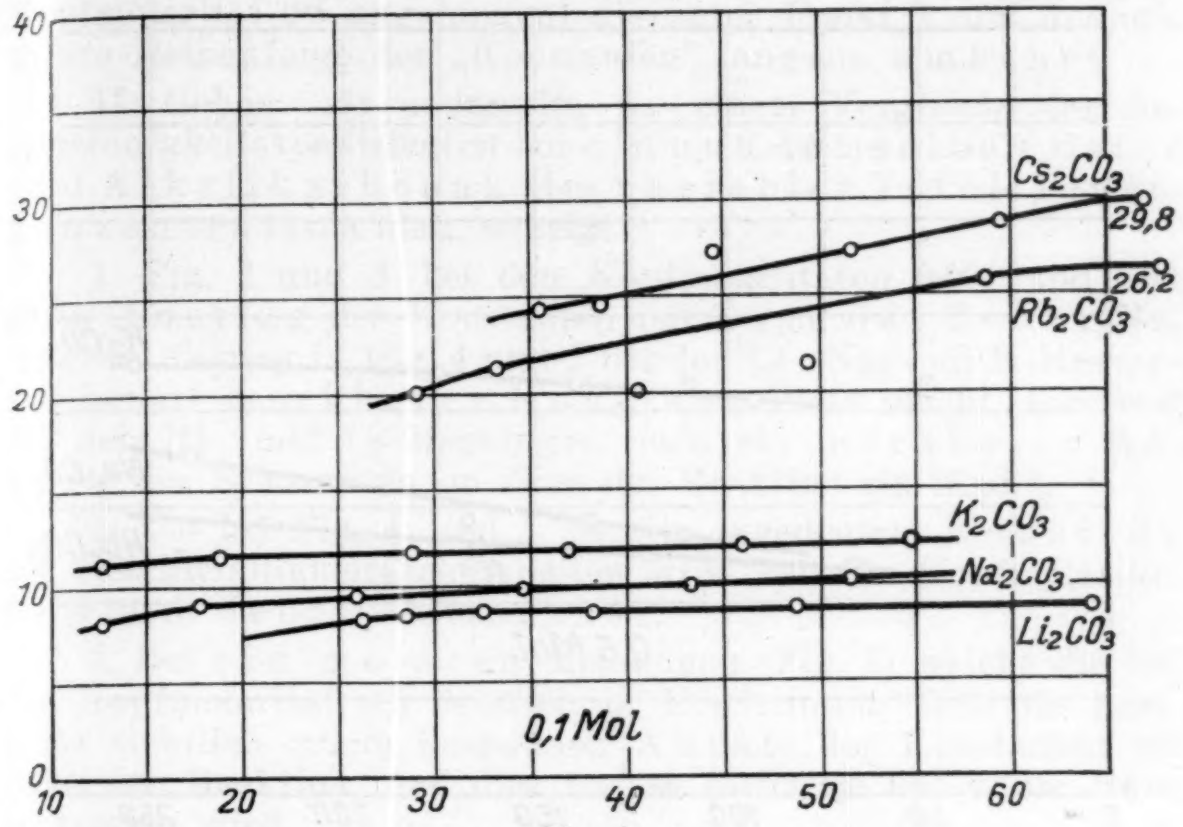


Fig. 4.

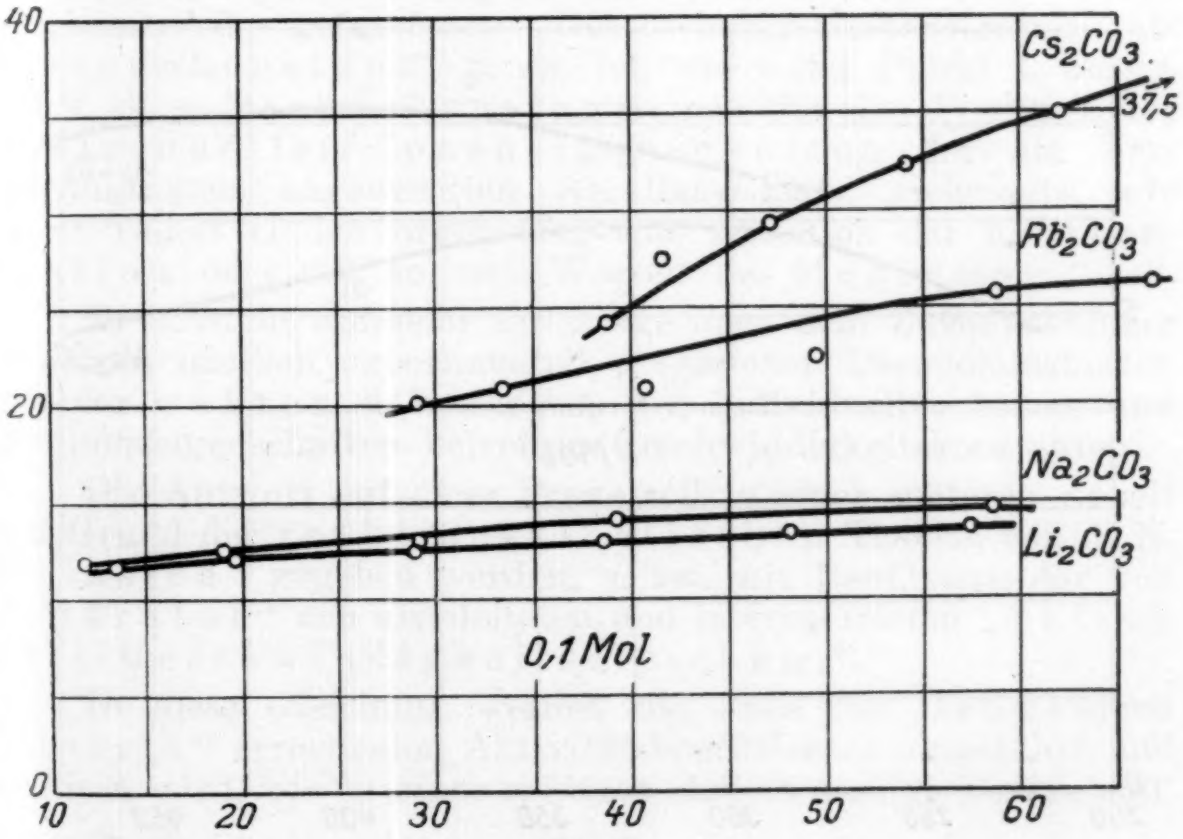


Fig. 5.

In diesen beiden Schaubildern tritt die bei der Kopfmolarität 0·01 andeutungsweise in Erscheinung tretende Gesetzmäßigkeit typisch zutage, indem die Geschwindigkeitskon-

stanten, bei konstanter Ester- und Total-Ionenkonzentration miteinander verglichen, einen Anstieg in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs zeigen.

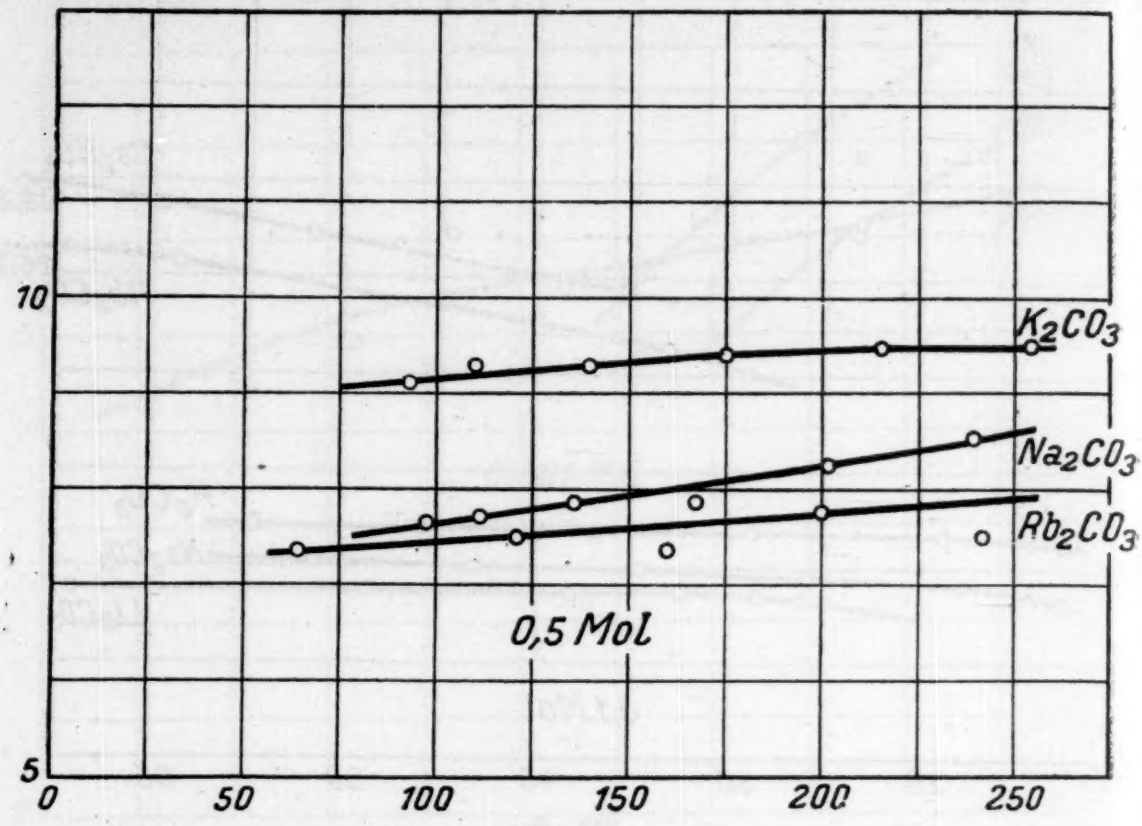


Fig. 6.

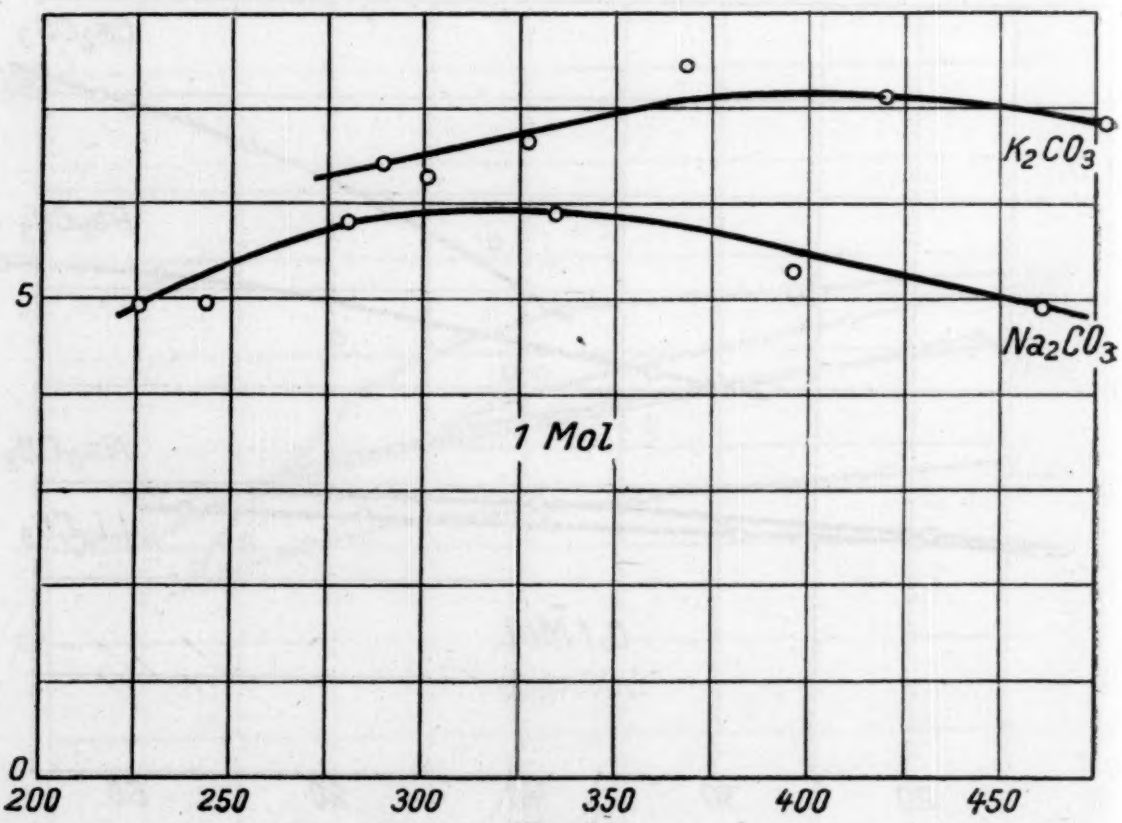


Fig. 7.

4. Fig. 6 gibt das Versuchsmaterial bei der Kopfmolarität 0·5 (26., 27., 28. Tabelle) und Fig. 7 das bei der Kopfmolarität 1·0 (29., 30. Tabelle) wieder.

In diesen beiden Figuren ist $10^4 . k$ fünffach überhöht. Beide Figuren lehren, daß sich bei hohen Konzentrationen (von der Kopfmolarität 0·5 angefangen) die unter Punkt 2 und 3 angeführte Reihenfolge der „Konstanten" langsam umkehrt.

II. Gehen wir anderseits zu einem Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei ein und demselben Ester und Alkalikarbonat, aber variabler Total-Ionenkonzentration über, so zeigt

1. Fig. 2 und 3 bei den Kopfmolaritäten 0·001 und 0·01 einen Anstieg der Konstanten im Zuge der Reaktion, welcher Anstieg in Fig. 4 und 5 bei den Li-, Na- und K-Messungen bereits merkbarer Konstanz Platz macht, während bei den Rb- und Cs-Messungen noch ein merkbarer Anstieg der Konstanten im Zuge der Reaktion stattfindet.

2. Die bei Fig. 4 und 5 bereits angedeutete Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten wird bei der Kopfmolarität 0·5 (Fig. 6) deutlich merkbar.

3. Bei ein-molaren Messungen (Fig. 7) weicht die bei der Kopfmolarität 0·5 deutlich in Erscheinung tretende Konstanz sichtlich einem langsamen Abfall der Konstanten im Zuge der Reaktion, und dies um so mehr, je höher die Konzentration wird.

Die Zusammenfassung unserer Versuche erweist also unsere experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten als „pseudokonstant", u. zw. ist, wie unter Punkt I ausgeführt, diese Pseudokonstanz einerseits eine Funktion der individuellen Ioneneigenschaften der als Verseifungsagens angewandten Alkalikarbonate, anderseits, wie unter Punkt II hervorgehoben, eine Funktion der Konzentration oder mit anderen Worten des Mediums.

Es entsteht nunmehr die Frage nach dem Zusammenhang zwischen unseren experimentell gefundenen Pseudokonstanten mit der wahren, d. h. der von den individuellen Ionen- und Mediumseigenschaften befreiten Geschwindigkeitskonstanten.

Die Antwort auf diese Frage soll in einer späteren Arbeit auf Grund der reaktionskinetischen Theorie von J. N. Brönsted[15] gegeben werden, u. zw. mit Benützung der von A. Skrabal[16] neu abgeleiteten und interpretierten „Aktivitäts-Geschwindigkeitsgleichung".

In diese Gleichung werden die nach der Debyeschen Theorie[17] errechneten Aktivitätskoeffizienten eingeführt, und dadurch wird, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll,

---

[15] J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. *102*, 1922, S. 169; *115*, 1925, S. 337.

[16] A. Skrabal, Monatsh. Chem. *51*, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1929, S. 1045, und Z. physikal. Chem. *3*, 1929, S. 247.

[17] J. P. Debye und E. Hückel, Physikal. Ztschr. *24*, 1923, S. 185 und 305; D. Debye, ebenda *25*, 1924, S. 97; E. Hückel, ebenda *26*, 1925, S. 93; E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwiss., 3. Bd., 1924, S. 199.

die Möglichkeit geschaffen, die von uns experimentell aufgezeigten reaktionskinetischen Anomalien für alle Konzentrationen qualitativ zu deuten.

Insbesondere möchte ich mir die quantitative Fruktifizierung, nämlich die Berechnung der wahren Geschwindigkeitskonstanten und die Berechnung von Ionenradien aus Geschwindigkeitskonstanten für eine spätere Arbeit vorbehalten.

Zusammenfassung.

Die Versuche, die von A. Skrabal seit Jahren über die alkalische Esterverseifung gemacht wurden, haben folgende reaktionskinetische Anomalien ergeben:

a) Die Geschwindigkeitskonstanten, die „Konstanten" der alkalischen Esterverseifung sind nicht immer konstant, sondern zeigen zuweilen einen Gang, der bald mehr, bald weniger ausgeprägt ist.

b) Die in konzentrierter Lösung mit Soda oder andern Puffern erhaltenen und auf $(OH') = 1$ bezogenen Konstanten sind in der Regel kleiner als die Konstanten, die man bei der Verseifung des Esters mit Natron in verdünnter Lösung erhält.

Durch diese experimentellen Befunde angeregt, untersuchte ich die unter a) und b) angeführten reaktionskinetischen Anomalien in dem einfachsten Falle, nämlich bei der Verseifung von Methylazetat mit sämtlichen Alkalikarbonaten in der Grenze für große Verdünnungen bis zu hohen Konzentrationen auf Grund einer präzisen Meß- und Rechenmethode.

1. Was die Meßmethode anlangt, erwies sich die für den Fall der Sodaverseifung gebräuchliche Feststellung des Reaktionsfortschrittes durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches mit 0·1 n. HCl als unzulänglich. Die in der Natur dieser Analysenmethode begründeten Fehlerquellen wurden aufgezeigt und beseitigt, u. zw. durch momentane Fixierung des Reaktionsgemisches mit $BaCl_2$-Lösung und durch sofortiges Aufkochen des $BaCO_3$-Niederschlages bis zur vollständigen Vertreibung der im Wasser gelösten Kohlensäure. Der so erhaltene laufende $BaCO_3$-Titer spiegelt den Reaktionsfortschritt wider. Die auch bei dieser Analysenmethode möglichen Fehlerquellen wurden des weiteren rechnerisch und experimentell überprüft.

2. Was die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten betrifft, werden die verschiedenen Integrationsmöglichkeiten bei Anwendung der Alkalikarbonate als Verseifungsagens diskutiert; insbesondere wird als wichtigstes Ergebnis die geschlossene Integration des strengen Integrals gebracht.

Schließlich wird der Anwendungsbereich des strengen und des Puffer-Integrals für die einzelnen Konzentrationen einer numerischen Überprüfung unterzogen.

Was die Zusammenfassung der auf Grund dieser präzisen Analysen- und Rechenmethode ermittelten Versuchsdaten anlangt, ergibt sich statt der nach der klassischen Theorie geforderten Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten folgendes Bild:

I. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Ester- und „totaler ionaler" Konzentration lehrt für die verschiedenen Alkalikarbonate:

a) In der Grenze für sehr hohe Verdünnung (Kopfmolarität 0·001 und abwärts) streben die „Konstanten" der Verseifung des Methylazetats mit sämtlichen Alkalikarbonaten als Verseifungsagens demselben Grenzwert zu.

b) Für niedere und mittlere Konzentrationen (Kopfmolarität 0·01—0·1) zeigen die „Konstanten" in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs einen Anstieg.

c) Für hohe Konzentrationen (von der Kopfmolarität 0·5 angefangen nach aufwärts) kehrt sich obige Reihenfolge der „Konstanten" langsam um.

II. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei ein und demselben Ester und Alkalikarbonat, aber variabler Total-Ionenkonzentration zeigt im Zuge der Reaktion, d. h. mit fallender „Total-Ionenkonzentration":

α) Bei den geringen Konzentrationen (Kopfmolarität 0·001—0·1) einen Anstieg der Konstanten.

β) In den mittleren Konzentrationsgebieten (Kopfmolarität 0·5) merkbare Konstanz.

γ) Bei hohen Konzentrationen (Kopfmolarität 1·0 und aufwärts) einen Abfall der „Konstanten".

Diese Zusammenfassung unserer Versuchsdaten erweist unsere experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten als „pseudokonstant", u. zw. ist, wie unter Punkt I ausgeführt, diese Pseudokonstanz einerseits eine Funktion der individuellen Ioneneigenschaften der als Verseifungsagens angewandten Alkalikarbonate, anderseits, wie unter Punkt II hervorgehoben, eine Funktion der Konzentration oder mit anderen Worten des Mediums.

Es entsteht nunmehr die Frage nach dem Zusammenhang zwischen unseren experimentell gefundenen Pseudokonstanten mit der wahren, d. h. der von den individuellen Ionen- und Mediumseigenschaften befreiten Geschwindigkeitskonstanten.

Die Antwort auf diese Frage soll in einer späteren Arbeit auf Grund der reaktionskinetischen Theorien von J. N. Brönsted und A. Skrabal gegeben werden.

Im Anschluß daran soll auch die numerische Fruktifizierung, nämlich die Berechnung von Ionenradien aus Geschwindigkeitskonstanten, unter Heranziehung der Debyeschen Theorie durchgeführt werden.

Ich möchte nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Skrabal für das gerade dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure

Von

Alfons Klemenc und Erich Hayek

Aus dem I. Chemischen Laboratorium (Anorg. Abteilung) der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure ist bisher experimentell richtig anscheinend einmal von Schumann[1] gemessen worden, indem auf eine wässerige Lösung von $NaNO_2$ eine äquivalente Menge HCl einwirken gelassen wurde. Von der gefundenen Leitfähigkeit wurde dann die des NaCl abgezogen. K. Arndt[2] verwendet unter anderem ganz die Schumannsche Methode und kommt zu denselben Zahlenwerten für die Affinitätskonstante *K*. Die Methode jedoch, welche Blanchard[3] verwendet, ist weniger klar und einwandfrei, liefert aber trotzdem einen Wert für die Affinitätskonstante, welcher den schon bestimmten gleich ist. Niementowsky und Roszkowsky[4] machten Leitfähigkeitsmessungen, welche mit den obigen nicht ganz übereinstimmen. Es haben noch Reinders und Vles[5] eine kolorimetrische Bestimmung durchgeführt, welche zu Resultaten führt, die denen von Schumann entsprechen.

Ferner hat E. Bauer[6] die Dissoziationskonstante nach einer von Nernst und Sand[7] angegebenen Methode bestimmt. Diese stützt sich bekanntlich darauf, daß die Salze schwacher Säuren in Wasser Hydrolyse erfahren und beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine solche Lösung mehr davon gelöst wird als bei gleicher Temperatur in der gleichen Menge reinen Wassers. Man bestimmt also die Gewichtsdifferenz, die sich ergibt, wenn man bis zum Gleichgewicht (Sättigung) CO_2 in die Lösung des Salzes (Lösungsvolumen *V*) einleitet, gegen die, welche sich auf Grund der bekannten Löslichkeit des Kohlendioxyds in reinem Wasser berechnen läßt, wenn auf dasselbe Volumen *V* und gleiche Temperatur Rücksicht genommen wird. Bei einer genauen Ausführung dieser Methode stößt man aber bei den Nitriten auf eine Bauer entgangene Tatsache, daß nämlich beim Durchleiten der Kohlensäure durch die Nitritlösung eine Konzentrationsabnahme der salpetrigen Säure eintritt, da die Reaktion nach der Gleichung

[1] Schumann, Ber. D. ch. G. *33*, 1900, S. 532.
[2] Arndt, Z. physikal. Chem. *45*, 1903, S. 571.
[3] Blanchard, Z. physikal. Chem. *41*, 1902, S. 681; *51*, 1905, S. 122.
[4] Niementowsky und Roszkowsky, Z. physikal. Chem. *22*, 1897, S. 147.
[5] Reinders und Vles, Rec. trav. chim. *44*, 1925, S. 1.
[6] Bauer, Z. physikal. Chem. *56*, 1906, S. 215.
[7] Nernst und Sand, Z. physikal. Chem. *48*, 1904, S. 611.

$$3\,NaNO_2 + H_2O + 2\,CO_2 = 2\,NaHCO_3 + NaNO_3 + 2\,NO$$

abläuft, NO also durch das durchperlende CO_2 weggeführt wird, so daß eine wirkliche Gewichtskonstanz bei der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Nitritkonzentration nicht zu erreichen ist. Die Konzentration an Nitrit nimmt beständig ab, doch tritt diese Abnahme immer mehr zurück, je länger das Einleiten der Kohlensäure fortgesetzt wird, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurde ein hoher Zylinder mit einer Nitritlösung gefüllt und in diesen CO_2 unter allen notwendigen Vorsichtsmaßregeln (Strömungsmanometer, Sättigung des Kohlendioxyds mit Wasserdampf durch Waschflaschen, die in dem gleichen Thermostaten standen usw.) eingeleitet und von Zeit zu Zeit die Nitritabnahme genau durch wiederholte Titration festgestellt. Er wurde so gefunden:

$t = 12{\cdot}5^0$. Konz. d. $NaNO_2$ 0·06 Mol/l,
Strömungsgeschwindigkeit d. CO_2 0·17 l/min.

Tabelle 1.

	10 cm^3 Lösung brauchten cm^3 0·02 n. $KMnO_4$	Nach Stunden
I.	46·64	0
	45·04	10
	42·57	107
	41·34	205
	39·20	443
	38·81	563
II.	58·71	0
	57·68	24
	55·97	48
	55·17	72
	54·29	96
	53·92	120
	53·13	168

N. B. Gibt man zur Nitritlösung von vornherein Bikarbonat dazu, so tritt beim Einleiten von Kohlendioxyd keine NO'_2-Abnahme ein.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung also, daß nach einiger Zeit die Nitritabnahme so ziemlich zu einem Stillstand kommt. Die Ursache ist die, daß das gebildete Bikarbonation HCO_3', dessen Konzentration sich beständig steigert, die Wasserstoffionenkonzentration der Kohlensäure so stark heruntersetzt, daß die nach der Gleichung

$$K = \frac{[H^{\cdot}][NO_2']}{[HNO_2]}$$

berechenbare Konzentration der undissoziierten salpetrigen Säure so minimal wird, daß eine Zersetzung nach der Gleichung

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

nicht mehr beobachtet werden kann. Es folgt mithin, daß wohl nach längerer Zeit Konstanz des Gewichtes eintreten wird, aber man hat es mit einem durch obige Gleichung dargestellten irreversiblen Vorgang zu tun, der nicht mehr eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten zuläßt. Tatsächlich haben auch sehr langwierige und genaue Messungen, die mit viel größeren Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden, als sie Bauer verwendete, zu ganz unbrauchbaren Werten für die Dissoziationskonstanten geführt.

Daß das Vorgehen von Bauer, als er die Nernst-Sandsche Methode beim Nitrit verwendete, doch Zahlen ergeben hat, die mit denen von Schumann übereinstimmen, ist einem leicht auftretenden Zufall zuzuschreiben.

Nach dem Dargelegten schien es doch notwendig, eine Kontrolle der Bestimmung der Affinitätskonstanten der salpetrigen Säure durchzuführen und weiters bei dieser Gelegenheit auch den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, der bisher nur schätzungsweise bekannt war. Von den zur Verfügung stehenden Methoden schien die von Schumann allein berufen zu sein, verläßliche Werte zu liefern. Sie wurde nur insofern von uns geändert, als nicht von $NaNO_2$ ausgegangen worden ist, sondern von reinem $Ba(NO_2)_2$, welches zu diesem Zwecke hergestellt wurde. Eine solche Lösung wurde mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt und es war also von der gefundenen Leitfähigkeit praktisch nichts zu subtrahieren, währenddem, wenn man von $NaNO_2$ ausgeht, die Leitfähigkeit des gebildeten NaCl abzuziehen ist.

Die Herstellung des $Ba(NO_2)_2$. Dieses ist im Prinzip nach der schon von Witt und Ludwig[8] angegebenen Methode bereitet worden. Es wurde vom reinen $NaNO_2$ ausgegangen und mit $BaCl_2$ gefällt. Das $Ba(NO_2)_2$ wurde mehrere Male unter sehr großen Verlusten umkristallisiert, die letzten hartnäckig zurückbleibenden Spuren Chlorid wurden durch berechnete Mengen Silberazetat aus der Lösung ausgefällt. Das Salz wurde im Exsikkator getrocknet; es hatte die Zusammensetzung $Ba(NO_2)_2 . 2\,H_2O$, was durch eine Kristallwasserbestimmung festgestellt worden ist. Titration des Nitrits im geschlossenen Kolben [Klemenc[9]] ergab einen Reinheitsgrad von 99·72%. Von dem $Ba(NO_2)_2$ wurde eine Lösung gemacht und der Gehalt sehr genau, ebenfalls durch Titration, bestimmt.

Die Herstellung der salpetrigen Säure.

Eine der $Ba(NO_2)_2$-Lösung äquivalente, genauest gestellte H_2SO_4-Lösung wurde nun zur Herstellung der salpetrigsauren Lösung bekannter Konzentration verwendet. Es sind zwei Kon-

[8] Witt und Ludwig, Ber. D. ch. G. *36*, 1903, S. 4384.
[9] Klemenc, Z. anal. Chem. *61*, 1922, S. 448.

zentrationen für diese hergestellt worden, u. zw. ein Mol HNO_2 in 411·2 und 822·4 *l*. Die zweite Verdünnung wurde jedesmal im Leitfähigkeitsgefäß selbst durch Pipettieren hergestellt. Die Lösung 1 Mol/411·22 *l* wurde immer knapp vor der Leitfähigkeitsmessung bereitet, da ja die salpetrige Säure auch in diesen hohen Verdünnungen sich merklich rasch zersetzt.

Leitfähigkeitsmessung.

Es sind Leitfähigkeitsgefäße mit großen platinierten Elektroden von der üblichen Form verwendet worden. Die Zellenkonstante (Kapazität) wurde mit einer 1/100 n. KCl-Lösung bestimmt, sie betrug $C = 0{\cdot}4300$ (12·5°). Bei der Messung an KNO_2 wurde ein anderes Gefäß mit ebenfalls großen Elektroden verwendet ($C = 0{\cdot}1135$). Die Messungen bei 0° sind unter Verwendung eines mit Eis gefüllten Dewargefäßes unmittelbar nach den Messungen bei 12·5° ausgeführt worden. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers war $2{\cdot}0—2{\cdot}5 . 10^{-6}$.

Die gewöhnliche Wheatstonesche Brücke ist mit einem richtigen Rheostaten geeicht worden.

Es folgen die gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten, die sich an immer neu bei zirka 18° hergestellten Lösungen ergeben haben.

Tabelle 2.

$t = 12{\cdot}5°$	$v = 411{\cdot}2$	$t = 0°$	$v = 411{\cdot}2$
	$\varkappa = 0{\cdot}0002925$		$\varkappa = 0{\cdot}0002093$
	3020		2023
	3001		2035
Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0002982$	Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0002050$

Tabelle 3.

$t = 12{\cdot}5°$	$v = 822{\cdot}4$	$t = 0°$	$v = 822{\cdot}4$
	$\varkappa = 0{\cdot}0001895$		$\varkappa = 0{\cdot}0001306$
	1902		1299
	1862		1281
Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0001886$	Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0001295$

Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{1}{\varkappa_{12{\cdot}5}}\right)\frac{d\varkappa}{dt}$ ergibt sich für beide Verdünnungen übereinstimmend zu 0·0295.

Die durch die Temperaturänderung bedingte Volumkorrektion wurde wegen der Geringfügigkeit des Einflusses auf das Endresultat in der hier erreichbaren Genauigkeitsgrenze nicht berücksichtigt. Die äquivalente Leitfähigkeit der salpetrigen Säure ist dann:

Tabelle 4.

v	$c.10^3$	$\lambda_{0°}$	$\lambda_{12{\cdot}5°}$
822·4	1·2	106·5	155·1
411·2	2·4	84·3	122·7

Die Leitfähigkeit des Kaliumnitrits.

Es wurde auch die Kontrolle dieser Leitfähigkeit vorgenommen, da zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten der salpetrigen Säure die Kenntnis der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung notwendig ist.

Das reinste KNO_2 „Kahlbaum" wurde einige Male umkristallisiert und dann in der Lösung der Gehalt bestimmt. Es wurden Lösungen von verschiedenem Gehalt hergestellt, Verdünnungen im Leitfähigkeitsgefäß selbst sind hier nicht vorgenommen worden.

Tabelle 5.

v	$0{\cdot}10^3$	$\lambda_{12{\cdot}5^0}$	λ_{0^0}	$\frac{1}{\varkappa_{25}}\frac{d\varkappa}{dt}$
1336·5	0·748	113·5	82·1	0·0221
1113·8	0·897	113·1		
835·3	1·197	112·6	81·5	0·0220
668·3	1·496	112·2		
557·0	1·795	111·9		
417·7	2·394	111·4	80·6	0·0221
222·8	4·488	109·8		
133·7	7·480	108·6	78·7	0·0220
66·63	15·01	106·0		
33·31	30·03	103·5		

Auf runde Konzentrationen zurückgeführt hat man:

Tabelle 6.

$t = 12{\cdot}5^0$	$c.10^3$	λ
	1	112·9
	2	111·7
	5	109·6
	10	107·6
	20	104·9
	30	103·5

Alle Werte o h n e Korrektur wegen der Wassereigenleitfähigkeit.

Durch graphische Extrapolation der in der Tabelle 5 gegebenen Werte nach dem Quadratwurzelgesetz findet man gut die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\lambda_\infty = 115{\cdot}7$ $(\pm 0{\cdot}5)$ $(12{\cdot}5^0)$. Bei Kenntnis des Temperaturkoeffizienten $1/\varkappa_{25}\, d\varkappa/dt$ läßt sich dann λ_∞ für 0 und 30° berechnen.

Da die neuen genauen Messungen der Überführungszahlen von $H^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ durch amerikanische Forscher (M a c I n n e s und Schüler [10]) keine bemerkenswerte Änderung gegen die alten Werte gezeigt haben, wurden die in den Tabellen zugänglichen Werte benutzt und die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionenarten für 0, 12·5 und 30·0° berechnet. Man hat dann folgende Tabelle:

[10] M a c I n n e s, Journ. Amer Chem. Soc. *47*, 1925, S. 997, 1009, 1013; *48*, 1926, S. 1909.

zentrationen für diese hergestellt worden, u. zw. ein Mol HNO_2 in 411·2 und 822·4 *l*. Die zweite Verdünnung wurde jedesmal im Leitfähigkeitsgefäß selbst durch Pipettieren hergestellt. Die Lösung 1 Mol/411·22 *l* wurde immer knapp vor der Leitfähigkeitsmessung bereitet, da ja die salpetrige Säure auch in diesen hohen Verdünnungen sich merklich rasch zersetzt.

Leitfähigkeitsmessung.

Es sind Leitfähigkeitsgefäße mit großen platinierten Elektroden von der üblichen Form verwendet worden. Die Zellenkonstante (Kapazität) wurde mit einer 1/100 n. KCl-Lösung bestimmt, sie betrug $C = 0{\cdot}4300$ (12·5°). Bei der Messung an KNO_2 wurde ein anderes Gefäß mit ebenfalls großen Elektroden verwendet ($C = 0{\cdot}1135$). Die Messungen bei 0° sind unter Verwendung eines mit Eis gefüllten Dewargefäßes unmittelbar nach den Messungen bei 12·5° ausgeführt worden. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers war $2{\cdot}0—2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$.

Die gewöhnliche Wheatstonesche Brücke ist mit einem richtigen Rheostaten geeicht worden.

Es folgen die gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten, die sich an immer neu bei zirka 18° hergestellten Lösungen ergeben haben.

Tabelle 2.

$t = 12{\cdot}5°$	$v = 411{\cdot}2$	$t = 0°$	$v = 411{\cdot}2$
	$\varkappa = 0{\cdot}0002925$		$\varkappa = 0{\cdot}0002093$
	3020		2023
	3001		2035
Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0002982$	Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0002050$

Tabelle 3.

$t = 12{\cdot}5°$	$v = 822{\cdot}4$	$t = 0°$	$v = 822{\cdot}4$
	$\varkappa = 0{\cdot}0001895$		$\varkappa = 0{\cdot}0001306$
	1902		1299
	1862		1281
Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0001886$	Mittel:	$\varkappa = 0{\cdot}0001295$

Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{1}{\varkappa_{12{\cdot}5}}\right)\frac{d\varkappa}{dt}$ ergibt sich für beide Verdünnungen übereinstimmend zu 0·0295.

Die durch die Temperaturänderung bedingte Volumkorrektion wurde wegen der Geringfügigkeit des Einflusses auf das Endresultat in der hier erreichbaren Genauigkeitsgrenze nicht berücksichtigt. Die äquivalente Leitfähigkeit der salpetrigen Säure ist dann:

Tabelle 4.

v	$c.10^3$	$\lambda_{0°}$	$\lambda_{12{\cdot}5°}$
822·4	1·2	106·5	155·1
411·2	2·4	84·3	122·7

Die Leitfähigkeit des Kaliumnitrits.

Es wurde auch die Kontrolle dieser Leitfähigkeit vorgenommen, da zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten der salpetrigen Säure die Kenntnis der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung notwendig ist.

Das reinste KNO_2 „Kahlbaum" wurde einige Male umkristallisiert und dann in der Lösung der Gehalt bestimmt. Es wurden Lösungen von verschiedenem Gehalt hergestellt, Verdünnungen im Leitfähigkeitsgefäß selbst sind hier nicht vorgenommen worden.

Tabelle 5.

v	$0{\cdot}10^3$	$\lambda_{12{\cdot}5^0}$	λ_{0^0}	$\frac{1}{\varkappa_{25}}\frac{d\varkappa}{dt}$
1336·5	0·748	113·5	82·1	0·0221
1113·8	0·897	113·1		
835·3	1·197	112·6	81·5	0·0220
668·3	1·496	112·2		
557·0	1·795	111·9		
417·7	2·394	111·4	80·6	0·0221
222·8	4·488	109·8		
133·7	7·480	108·6	78·7	0·0220
66·63	15·01	106·0		
33·31	30·03	103·5		

Auf runde Konzentrationen zurückgeführt hat man:

Tabelle 6.

$t = 12{\cdot}5^0$	$c.10^3$	λ
	1	112·9
	2	111·7
	5	109·6
	10	107·6
	20	104·9
	30	103·5

Alle Werte ohne Korrektur wegen der Wassereigenleitfähigkeit.

Durch graphische Extrapolation der in der Tabelle 5 gegebenen Werte nach dem Quadratwurzelgesetz findet man gut die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\lambda_\infty = 115{\cdot}7\ (\pm 0{\cdot}5)$ $(12{\cdot}5^0)$. Bei Kenntnis des Temperaturkoeffizienten $1/\varkappa_{25}\, d\varkappa/dt$ läßt sich dann λ_∞ für 0 und 30° berechnen.

Da die neuen genauen Messungen der Überführungszahlen von $H^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ durch amerikanische Forscher (Mac Innes und Schüler [10]) keine bemerkenswerte Änderung gegen die alten Werte gezeigt haben, wurden die in den Tabellen zugänglichen Werte benutzt und die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionenarten für 0, 12·5 und 30·0° berechnet. Man hat dann folgende Tabelle:

[10] Mac Innes, Journ. Amer Chem. Soc. *47*, 1925, S. 997, 1009, 1013; *48*, 1926, S. 1909.

Tabelle 7.

	KNO_2	$l_{K'}$	$l_{NO_2'}$	$l_{H'}$	λ_∞ HNO_2
0°	83·7 (± 0·5)	39·5	44·0 (± 0·5)	227	271
12·5°	115·7 (± 0·7)	56·8	58·9 (± 0·7)	287	346
30·0°	158 (± 1·0)	81·1	77 (± 1·0)	372	449

Kennt man nun die Leitfähigkeit der salpetrigen Säure bei unendlicher Verdünnung, so findet man für die Dissoziationskonstante derselben

$$K = \frac{[H'][NO_2']}{[HNO_2]}.$$

Tabelle 8.

v	K (12·5°)	K (0°)
411·2	0·00048	0·00034
822·4	0·00044	0·00031

Mit Hilfe der berechneten Dissoziationswärme $\Delta H = 4480$ cal erhält man nun folgende Werte für die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei den drei Temperaturen mit der geschätzten Genauigkeit:

Tabelle 9.

0°	$K = 3{\cdot}2\ (\pm 0{\cdot}3).10^{-4}$
12·5°	$K = 4{\cdot}6\ (\pm 0{\cdot}4).10^{-4}$
30·0°	$K = 6{\cdot}0\ (\pm 0{\cdot}6).10^{-4}$

Wie man sieht, fallen die bisher in der Literatur für 25° angegebenen Werte für K ungefähr mit diesen neuen zusammen, welche wir als endgültig ansehen dürfen.

Die Löslichkeit von Stickoxyd in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol

Von

Alfons Klemenc und Editha Spitzer-Neumann

Aus dem I. Chemischen Laboratorium (Anorg. Abteilung) der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Es hat sich im Laufe von anderen Untersuchungen die Notwendigkeit ergeben, die Löslichkeit des Stickoxyds in einigen organischen Lösungsmitteln zu kennen. Da keine bezüglichen Daten vorhanden waren, mußten wir die entsprechenden Messungen selbst ausführen.

Es zeigten nun diese, daß in den drei organischen Lösungsmitteln, die wir verwendeten, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol, die Löslichkeit von Stickoxyd ein auffallendes Verhalten aufwies, insofern nämlich, als die Löslichkeit des genannten Gases in den drei Lösungsmitteln mit steigender Temperatur z u n i m m t, wenn z. B. als Löslichkeitsmaß der O s t w a l d sche Löslichkeitskoeffizient l bestimmt wird. Dies war der Grund zu einer etwas eingehenderen Untersuchung dieser Systeme.

Die heute noch nicht selten anzutreffende Bemerkung, daß allgemein die „Löslichkeit" eines Gases mit steigender Temperatur in einer Flüssigkeit abnimmt, ist bereits durch eine Untersuchung von J u s t[1] als unrichtig erwiesen. J u s t konnte an den zweiatomigen Gasen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in etwa 15 organischen Lösungsmitteln in dem Temperaturbereich 15—25° C ein deutliches Ansteigen von l mit ansteigender Temperatur feststellen. Dies scheint in den meisten organischen Stoffen der Fall zu sein. Leider ist, wie man sieht, der Temperaturbereich, in welchem dieses Verhalten festgestellt werden konnte, klein. Da wir dasselbe bei einem vierten zweiatomigen Gase, dem Stickoxyd, aufgefunden haben, dehnten wir den Bereich möglichst aus, um zu sehen, inwieweit die Temperatur von Einfluß sein kann.

Wir fanden, daß in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff der Löslichkeitskoeffizient l ständig im Bereiche von 8—35° C mit steigender Temperatur z u n i m m t, während sich im dritten Falle, beim Nitrobenzol, l im Temperaturbereich von 20—90° C gar nicht ändert, hier ist also $dl/dt = 0$.

[1] Z. phys. Chem. 37, 1901, S. 342.

Es muß aber betont werden, daß es darauf ankommen kann, in welchem Maße die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit ausgedrückt wird. Wählt man z. B. in dem hier behandelten Falle des Nitrobenzols statt l den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten α als den Ausdruck für die Löslichkeit, so findet man für α eine Abnahme mit steigender Temperatur.

Die Ausführung der Messungen.

Nach den Vorversuchen hat sich für das zu untersuchende Gas die folgende Ausführung bewährt. Das Löslichkeitsgefäß hatte die Form, welche die nebenstehende Skizze andeuten soll. Diese Form gestattet ein bequemes Gasfreimachen des Lösungsmittels, ohne daß dabei ein übermäßiges und lästiges Spritzen und Stoßen im Vakuum stört. Der tote Raum konnte auf ein kleines Volumen herabgedrückt werden, wobei ein wirksames Schütteln dadurch nicht beeinträchtigt wurde.

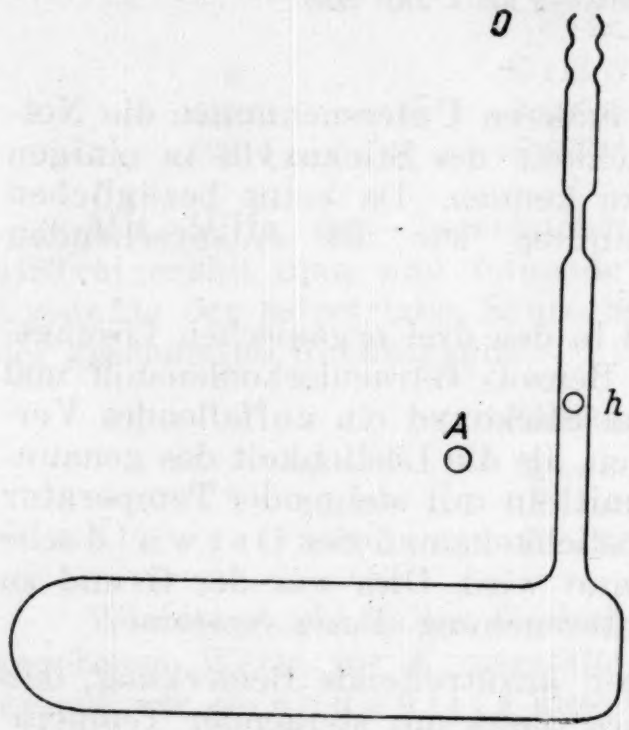


Fig. 1.

Das Löslichkeitsgefäß wurde in einer entsprechenden Ausführung in einem Messingzylinder befestigt und etwa bei A als Drehpunkt geschüttelt. Das Schütteln erfolgte mit Hilfe eines Elektromotors, der eine Scheibe mit Stift betrieb. Dieser nahm das Gefäß bei der Drehung immer etwas mit (etwa 70 Winkelgrade), welches dann durch eine Feder in seine ursprüngliche Lage zurückschnellte. Mit Hilfe dieser Vorrichtung war eine sehr wirksame Berührung des Gases mit der Flüssigkeit erreicht worden, wie sich an der raschen Einstellung des Gleichgewichtes zeigte. Dieses rasche Arbeiten mußte auch angestrebt werden, um die vielen Fehlerquellen und lästigen Nebenerscheinungen, die sich beim Arbeiten mit Stickoxyd zeigen, zu beseitigen bzw. zu vermindern. Viel Sorgfalt wurde der unvermeidlichen Schlauchverbindung gewidmet, die, obzwar kurz, doch bei Anwesenheit der organischen Lösungsmittel sehr die Ergebnisse beeinträchtigen kann. Die nur zu je drei Messungen verwendete Verbindung wurde durch Paraffinbehandlung dichter und widerstandsfähiger gemacht.

Die Gasbürette war eine solche von gewöhnlicher Form (Inhalt 100 cm^3) mit Niveaurohr, sie war bei den Messungen bei höheren Temperaturen mit einem Wassermantel umgeben. In diesem Fall befand sich im Wassermantel auch die Niveauröhre, auf welcher sich auch eine Zentimeter-Millimeter-Teilung befand. Sonst wurden die Messungen in einem Raume ausgeführt, dessen Temperatur leicht innerhalb der Meßdauer konstant gehalten werden konnte. Die Ablesung der Hg-Höhen erfolgte dann einfach an einem entsprechend angebrachten Maßstab.

Die Gasbürette hatte einen Zweiweghahn; die eine kapillare Glasröhre desselben war mit einem nitrometerartigen Gefäß fix verbunden, in welchem durch Schütteln von Quecksilber mit Salpetersäure, gelöst in 90%

Schwefelsäure, reines Stickoxyd erzeugt wurde, welches sofort nach der Herstellung durch die feste Verbindung (die vorher mit Hg ausgefüllt wurde) in die Bürette genommen worden ist. Die andere Glaskapillare des Zweiweghahnes endlich stand durch den Vakuumschlauch (dessen kapillarer Gang mit Quecksilber gefüllt war) mit dem Löslichkeitsgefäß in Verbindung.

Die Beschickung des Löslichkeitsgefäßes mit dem Lösungsmittel erfolgte durch die Öffnung *o*. Bei geschlossenem Hahn *h*[2] wird nach dem Ansetzen eines Vakuumschlauches bei *o* und Erwärmen des Gefäßes evakuiert und das Lösungsmittel beim Siedepunkt gasfrei gemacht. Ist dies erreicht (metallischer Klang beim Aufkochen), wird bei der Verengung an *o* im Vakuum abgeschmolzen.

Das Löslichkeitsgefäß wurde vorher leer, nach dem Abschmelzen wurde es (zusammen mit dem abgezogenen Glasteil) mit dem Lösungsmittel wieder gewogen, die Gewichtsdifferenz gibt das Gewicht des Lösungsmittels, die Berücksichtigung der Dichte bei der Temperatur der Löslichkeitsbestimmung gibt sein Volumen an.

Das Volumen des Löslichkeitsgefäßes *G* wurde durch Anfüllen desselben mit Wasser bis zur halben Länge der Verengung bei *o* bestimmt.

Die Messung selbst erfolgte sehr einfach. Durch Erzeugung eines geringen Überdruckes in der Bürette wurde durch Öffnen des Hahnes *h* Stickoxyd in das Löslichkeitsgefäß eintreten gelassen und sofort der Hahn wieder geschlossen. Die Lösung selbst erfolgte sehr rasch. Es wurde so lange Gas bei einem bestimmten Druck absorbieren gelassen, bis nach längerem Schütteln und Öffnen der Hähne in der Bürette keine Druckänderung mehr zu beobachten war. Ist das Gleichgewicht erreicht worden, so konnte durch Steigerung des Druckes die Löslichkeit bei einem höheren Druck noch ausgeführt werden.

Berechnung der Versuche.

Es wird als Größe für die Löslichkeit eines Gases in einer bestimmten Flüssigkeit die von Ostwald eingeführte Löslichkeit *l* verwendet, also das im Gleichgewicht sich einstellende Verhältnis der Molkonzentration des Gases in der Flüssigkeit zu der im Gasraum.

Es beträgt *A* das bei einem Druck p_A und der absoluten Temperatur T_A abgemessene Volumen des Gases; das nach der Einstellung des Gleichgewichtes sich ergebende Endvolumen des Gases sei *E* bei den entsprechenden Größen p_E und T_E. Wird *A* auf p_E und T_E reduziert, so ist V_G, das Volumen des Gases, welches aus der Meßbürette ausgetreten ist:

$$V_G = A \frac{p_A T_E}{p_E T_A} - E.$$

Das Volumen V_G steht im Löslichkeitsgefäß unter dem Drucke p_E, welcher an der Meßbürette abgelesen wird, dieser aber ist gleich dem Partialdrucke des gelösten Gases p_T, vermehrt um

[2] In der Skizze ist nur die Ansatzstelle angegeben.

die Tension π_T des Lösungsmittels, welche der Temperatur T entspricht, bei der die Löslichkeit ausgeführt wird. Es ist also

$$p_E = p_T + \pi_T.$$

Es beträgt daher der Druck p_T, unter welchem das reine Gas mit dem Lösungsmittel im Lösungsgleichgewicht steht,

$$p_T = p_E - \pi_T.$$

Das Volumen des Gases, welches demnach aus der Meßbürette gegen die Lösung ausgetreten ist, beträgt

$$V_G \frac{p_E . T}{(p_E - \pi_T) T_E}.$$

Diese Gasmenge ist jedoch nicht vollkommen gelöst, denn ein Teil davon erfüllt das Volumen über der Lösung und die Verbindung bis zum Hahn der Meßbürette. Dieses Volumen (das tote Volumen), welches in jedem Versuche bestimmt bzw. berechnet worden ist, beträgt V_m. Es ist demnach die von dem angewendeten Flüssigkeitsvolumen φ gelöste Volummenge Gas

$$V_G \frac{p_E . T}{(p_E - \pi_T) T_E} - V_m.$$

Es ist dann

$$l = \frac{c_{\text{Lösung}}}{c_{\text{Gas}}} = \frac{p_T \left(\frac{V_G p_E . T}{(p_E - \pi_T) T_E} - V_m \right)}{RT\varphi} \cdot \frac{RT}{p_T}$$

oder

$$l = \frac{\left(A \frac{p_A T_E}{p_E T_A} - E \right) \frac{p_E . T}{(p_E - \pi_T) T_E} - V_m}{\varphi}.$$

Die Bestimmung von V_m.

Es wurde durch Auswägung mit Wasser das Gesamtvolumen G des Löslichkeitsgefäßes bestimmt. Nach Einführung der Flüssigkeit vor dem Versuchsbeginn findet man aus dem Gewicht der Flüssigkeitsmenge und ihrer Dichte das Volumen φ, welches noch um die kleine Größe vermehrt wurde, welche sich durch Berücksichtigung des Angströmschen Absorptions-Dilatationskoeffizienten[3] ergibt. Es ist dann

$$V_m = G - \varphi.$$

In den folgenden Zusammenstellungen werden die Ergebnisse der Versuche wiedergegeben. Es steht unter p_T der Druck in *mm* Hg, unter dem das Gleichgewicht erreicht worden ist, unter l steht der nach der Gleichung berechnete Wert für den Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten. Die notwendigen Werte für die Tensionen π und für die Dichten der einzelnen Lösungsmittel sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth und den I. C. T. entnommen.

[3] Wied. Ann. *33*, 1888, S. 225.

I. Benzol.

$t = 8{\cdot}8°$

Versuch Nr.	p_T	l
3	700·4	0·270
	950·7	0·268
4	697·5	0·284
	912·0	0·282
5	701·6	0·276
6	520·2	0·274
	702·7	0·274
	933·2	0·269
7	585·5	0·276
	706·9	0·276
	994·0	0·276
	Mittel: 0·275	

$t = 14{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
8	689·0	0·279
9	693·7	0·294
10	690·6	0·283
11	695·7	0·282
12	680·1	0·280
	Mittel: 0·284	

$t = 24{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
13	650·7	0·299
14	647·0	0·299
15	650·5	0·300
16	657·6	0·306
17	650·0	0·299
	Mittel: 0·300	

$t = 34{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
18	595·9	0·316
19	587·1	0·316
20	602·7	0·319
21	603·9	0·319
22	602·6	0·320
	Mittel: 0·318	

II. Tetrachlorkohlenstoff.

$t = 8{\cdot}8°$

Versuch Nr.	p_T	l
24	446·0	0·340
	697·7	0·336
	937·0	0·340
25	465·0	0·339
	693·2	0·337
	926·0	0·342
26	698·3	0·341
	849·0	0·337
	1001·0	0·338
	Mittel: 0·339	

$t = 19{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
27	650·9	0·355
28	535·0	0·347
	659·5	0·338
29	520·0	0·346
	654·1	0·339
	768·0	0·339
30	513·0	0·352
	673·4	0·341
	813·0	0·343
31	441·2	0·346
	643·2	0·346
	Mittel: 0·345	

$t = 34{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
32	577·0	0·385
33	582·0	0·383
	686·5	0·378
34	579·2	0·372
	680·3	0·371
	751·5	0·368
35	568·2	0·372
	Mittel: 0·375	

III. Nitrobenzol.

$t = 20{\cdot}0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
37	577	0·200
	742	0·197
	1052	0·176
	742	0·198
	1000	0·184
38	466	0·191
	745	0·188
	939	0·184
	745	0·188

Mittel: 0·189

$t = 25{\cdot}0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
39	998	0·190

$t = 40{\cdot}0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
40	535	0·195
41	535	0·193
	746	0·195
	1018	(0·183)
42	495	0·198
	746	0·185
	1024	0·182

Mittel: 0·190

$t = 60{\cdot}0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
43	607	0·205
	745	0·190
44	508	0·203
	743	0·190
	964	0·184
	1087	0·186

Mittel: 0·193

$t = 90{\cdot}0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
45	549	0·183
46	459	0·189
	733	0·186
	1068	0·196

Mittel: 0·188

Es ist kaum anzunehmen, daß in dem System $C_6H_5NO_2$-NO das Henrysche Gesetz nicht gälte; es ist vielmehr die beobachtete Unregelmäßigkeit auf einen sekundären, uns unbekannt gebliebenen Umstand zurückzuführen.

Die Gleichgewichtskonstante K des Vorganges

$$\text{Gas} + \text{Lösungsmittel} = \text{Gas}_{\text{Lösung}}$$

ist durch das Verhältnis der Aktivität des Gases in der Lösung zu der im Gasraum bestimmt. Legen wir für die Lösung die unendlich verdünnte Lösung einerseits und für das Gas ein solches unter Atmosphärendruck anderseits als Normalzustand fest, so können wir bei den kleinen Konzentrationen und kleinen Drucken in der Lösung, bzw. im Gas, die Aktivität des Gases gleich der Konzentration in der Lösung und die im Gasraum gleich dem Drucke setzen. Man hat dann

$$K = \frac{\text{Aktivität in der Gaslösung}}{\text{Aktivität im Gas}} = \frac{c\,\text{Lösung}}{p_T} = \frac{c\,\text{Lösung}}{c_{\text{Gas}} RT} = \frac{l}{RT}.$$

Für den Vorgang in obiger Gleichung finden wir dann seine freie Energie durch den Ausdruck

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{l}{RT} \text{ cal},$$

dessen Werte in der Tabelle neben der berechneten Wärmetönung in drei Fällen angegeben sind.

C_6H_6	t	8·8°	14·6°	24·6°	34·6°		$\Delta H_{25^0} = 940$ cal
	ΔF^0	2480	2520	2600	2660		
CCl_4	t	8·8°	19·6°	34·6°	—		$\Delta H_{25} = 700$ cal
	ΔF^0	2360	2460	2570	—		
$C_6H_5NO_2$	t	20·0°	25·0°	40·0°	60·0°	90·0°	$\Delta H \doteq 0$
	ΔF^0	2820	2870	3050	3276	3656	

Aus dieser Zusammenstellung sieht man, daß die freie Energie des Lösungsvorganges mit steigender Temperatur abnimmt und daß sich Stickoxyd in den zwei Lösungsmitteln Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit einer, wenn auch kleinen, negativen Lösungswärme auflöst.

Synthese des α-Äthylpyrrolidins

Von

Adolf Müller und Hermann Wachs

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Beim Erhitzen von salzsaurem Tetramethylendiamin bzw. Pentamethylendiamin bildet sich bekanntlich Pyrrolidin- bzw. Piperidin-hydrochlorid[1]. Schmidt erhielt durch Erhitzen von salzsaurem Hexamethylendiamin, $HCl.NH_2.(CH_2)_6.NH_2.HCl$, unter Abspaltung von Salmiak in guter Ausbeute das Hydrochlorid einer Base, die er als das siebengliedrige Hexamethylenimin, $(CH_2)_6 > NH$, ansprach[2].

Daß diese Base nicht Hexamethylenimin sein konnte, wurde von dem einen von uns in Gemeinschaft mit A. Sauerwald durch Reindarstellung des Hexamethylenimins auf anderem Wege erwiesen[3]. Nach Blaise und Houillon entsteht beim Erhitzen der Hydrochloride von Oktamethylen- bzw. Dekamethylen-diamin α-*n*-Butyl- bzw. α-*n*-Hexylpyrrolidin[4]. Daher erschien es möglich, wie bereits loc. cit.[3] erwähnt, daß das Hexamethylenimin von Schmidt α-Äthylpyrrolidin enthält oder nur letzteres vorstellt.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen und auch einen Vergleich mit einer von v. Braun und Mitarbeitern als Hexamethylenimin beschriebenen[5], aber von diesem tatsächlich verschiedenen Base zu ermöglichen, stellten wir das noch nicht bekannte α-Äthylpyrrolidin dar. Es zeigte sich, daß das letztere mit der von Schmidt beschriebenen Base tatsächlich einige Ähnlichkeit aufweist (Kochpunkt, Hydrochlorid, Chloroplatinat, Pikrat). Daher kann es als wahrscheinlich gelten, daß beim Erhitzen von salzsaurem Hexamethylendiamin unter Ringverengerung α-Äthylpyrrolidin neben anderen Reaktionsprodukten gebildet wird. Dagegen ist die von v. Braun[5] aus ζ-Hlg-*n*-hexylamin durch intramolekularen Ringschluß erhaltene Base von α-Äthylpyrrolidin sehr verschieden.

---

[1] Ladenburg, Ber. D. ch. G. *20*, 1887, S. 442; *18*, 1885, S. 3100.

[2] Schmidt, Ber. D. ch. G. *55*, 1922, S. 1584.

[3] Müller und Sauerwald, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 727, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *136*, 1927, S. 727; vgl. auch Müller, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 568.

[4] Blaise und Houillon, Compt. rend. Acad. Sciences *142*, 1906, S. 1541; *143*, 1906, S. 361.

[5] v. Braun und Steindorff, Ber. D. ch. G. *38*, 1905, S, 3083. v. Braun Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 2853; *46*, 1913, S. 1788. v. Braun und Goll, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 1533.

Zur Darstellung von α-Alkylpyrrolidinen wurden bisher folgende Reaktionen benutzt[6] (R = Alkyl):

$$R.CO.CH_2.CH_2.COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow R.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow R.CH(NH_2).CH_2.CH_2.COOH \rightarrow R.\overline{CH.CH_2.CH_2.CO.NH} \rightarrow$$

$$\rightarrow R.\overline{CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH}.$$

Da die Einwirkung von p-Toluolsulfamid auf 1,4-Dibrom-n-butan einen sehr glatten Pyrrolidin-Ringschluß ermöglicht[7], konnte erwartet werden, daß in analoger Weise bei Anwendung von 1,4-Dibrom-n-hexan α-Äthylpyrrolidin sich bilden würde. Dies ist tatsächlich der Fall, wie im experimentellen Teil gezeigt wird. Das zunächst nach der Gleichung:

$$Br.CH_2.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.CH_3 + H_2N.SO_2.C_6H_4.CH_3 +$$

$$+ 2KOH = 2KBr + 2H_2O + \begin{matrix} CH_2—CH.CH_2.CH_3 \\ | \quad\quad\quad > \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} N.SO_2.C_6H_4.CH_3$$

entstehende N-p-Toluolsulfonyl-α-äthylpyrrolidin kann durch Umkristallisieren sehr leicht gereinigt werden. Nach Abspaltung des p-Toluolsulfonylrestes durch Erhitzen mit Salzsäure und Zersetzung des Hydrochlorides mit Kalilauge läßt sich das α-Äthylpyrrolidin ganz rein darstellen.

Das für diese Synthese notwendige 1,4-Dibrom-n-hexan[8] stellten wir aus dem entsprechenden Glykol und Bromwasserstoff dar. Das Hexandiol-1,4 erhielten wir nach Wohlgemuth[9], ausgehend vom Trimethylenchlorobromid:

$$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.Br \rightarrow Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CN \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl.CH_2.CH_2.CH_2.COOH \rightarrow Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CO.Cl +$$

$$+ JZnC_2H_5 \rightarrow Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow HO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow HO.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.C_2H_5.$$

Die Angaben von Wohlgemuth können wir in jeder Hinsicht bestätigen.

---

[6] Fenner und Tafel, Ber. D. ch. G. *31*, 1893, S. 906. Blaise und Houillon, l. c. Über andere Reaktionsfolgen zur Darstellung von α-Alkyl- bzw. α-Phenylpyrrolidinen siehe Gabriel, Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 1264; v. Braun, Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 2864; Heß, Ber. D. ch. G. *46*, 1913, S. 4110; *52*, 1919, S. 1636; Blaise und Cornillot, Compt. rend. *178*, 1924, S. 1617; La Forge, Journ. Amer. Chem. Soc. *50*, 1928, S. 2471.

[7] Müller und Sauerwald, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 155, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 155.

[8] Dieses Dibromid wurde von van Romburgh und van der Burg, Chem. Centr. 1923 I, S. 1086, aus γ-Hexylenoxyd bereits dargestellt.

[9] Wohlgemuth, Ann. chim. (9) 2, 1914, S. 428.

Dasselbe Hexandiol-1,4 bereiteten wir auch mittels folgender Reaktionen, ausgehend vom Bernsteinsäurediäthylester:

$$C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.ONa + POCl_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.Cl\,^{10} + JZnC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5\,^{12} + Na + Alkohol \rightarrow$$
$$\rightarrow HO.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.C_2H_5.$$

Der letzteren Methode geben wir den Vorzug.

Die übersichtliche Bildungsweise des α-Äthylpyrrolidins im Verein mit den weiter unten angeführten Eigenschaften der Base sehen wir als hinreichenden Beweis für ihre Konstitution an.

Das hier benutzte Verfahren zur Darstellung von α-Äthylpyrrolidin dürfte im Prinzip auch zur Darstellung anderer zyklischer α-Alkylpolymethylenimine geeignet sein.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von Hermann Wachs)

1,4-Dioxy-*n*-hexan[11].

Eine Lösung von 40 *g* γ-Keto-*n*-kapronsäureäthylester[12] in 1200 *g* absolutem Äthylalkohol läßt man auf 120 *g* Natrium (in möglichst großen Stücken) so rasch fließen (Tropftrichter), daß der Alkohol in starkes Sieden gerät. Man trachtet, die Lösung so rasch, als das mit Rücksicht auf die Kondensation der Alkoholdämpfe im Kühler möglich ist, in den Rundkolben mit Natrium zu bringen. Nachdem die Gesamtmenge der Lösung eingeflossen ist, erhitzt man sogleich in einem auf ca. 110° schon vorgewärmten Ölbad so stark, daß die Lösung stets in lebhaftem Sieden erhalten bleibt, bis alles Natrium gelöst ist. Nach einigem Erkalten werden ca. 190 cm^3 Wasser zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis der Alkohol im wesentlichen entfernt ist und das Destillat trüb überzugehen beginnt. Der Rückstand wird mit Kaliumkarbonat gesättigt und möglichst vollständig ausgeäthert. Die ätherische Lösung trocknet man mit geglühtem Kaliumkarbonat, verjagt den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum. Das Hexandiol-1,4 geht bei 123·5—125° unter 10 *mm* über. Ausbeute 8·4 *g* = ca. 27% der Theorie.

---

[10] Nach Mol, Rec. trav. chim. *26*, 1907, S. 334.

[11] Mitbearbeitet von Erich Rölz.

[12] Der γ-Keto-*n*-kapronsäureäthylester (auf andere Weise dargestellt) ist seit langem bekannt: Maire, Bull. soc. chim. (4) *3*, 1908, S. 285. Der Methylester wurde auf dem oben angedeuteten Wege von Clutterbuck und Raper, Biochem. Journ. *19*, S. 385; Chem. Centr. 1925, II, S. 1516, gewonnen.

Dasselbe Hexandiol-1, 4 erhielten wir nach den Angaben von Wohlgemuth[9]. Daß diese auf verschiedenen Wegen dargestellten Glykole tatsächlich identisch sind oder zumindest dasselbe Hexandiol-1, 4 in überwiegender Menge enthalten, geht unzweifelhaft daraus hervor, daß beide Glykole nach Überführung in die Dibromide und Umsetzung mit *p*-Toluolsulfamid (siehe weiter unten) dasselbe *N*-*p*-Toluolsulfonyl-α-äthylpyrrolidin liefern, wie durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (76·9° korr.) bewiesen wurde.

1, 4-Dibrom-*n*-hexan.

8·4 *g* 1, 4-Dioxy-*n*-hexan werden im Bombenrohr mit Bromwasserstoff (aus 11·5 cm^3 Brom und 30 cm^3 Tetralin) unter Kühlung mit Wasser gesättigt, 19 cm^3 bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und nach Einschmelzen 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Äther und Wasser aufgenommen, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und nach Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Das 1, 4-Dibrom-*n*-hexan geht dabei unter 10 *mm* fast vollständig zwischen 94 und 97° über. Ausbeute 14·4 *g* = 83% der Theorie.

0·1200 *g* Substanz gaben 0·1850 *g* AgBr.
Ber. für $C_6H_{12}Br_2$.: Br 65·53%.
Gef.: 65·61%.

N-*p*-Toluolsulfonyl-α-äthylpyrrolidin.

Zu einer auf dem Wasserbad am Rückflußkühler siedenden Lösung von 29·8 *g* 1, 4-Dibrom-*n*-hexan (1 Mol) und 20·9 *g* *p*-Toluolsulfamid (1 Mol) in 90 cm^3 95%igem Alkohol fügt man eine Lösung von 13·7 *g* Kaliumhydroxyd (2 Mol) in 13·7 cm^3 Wasser und 137 cm^3 Alkohol[13] in fünf gleichen Teilen hinzu, derart, daß ein neuer Anteil immer erst nach Verbrauch des Alkalis zugesetzt wird. Nach ca. 13stündigem Kochen ist alles Alkali verbraucht. Der Alkohol wird aus dem Wasserbad möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand mit warmem Wasser und Benzol aufgenommen und die Benzollösung einige Male mit warmem Wasser gewaschen. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand in siedendem Wasserbad im Vakuum der Wasserstrahlpumpe getrocknet. Nach Erkalten kristallisiert der Rückstand leicht beim Reiben mit dem Glasstab. Man erhält einen dichten Kristallbrei, der aus Alkohol unter Eiskühlung umkristallisiert wird. Die Ausbeute an reinem *N*-*p*-Toluolsulfonyl-α-äthylpyrrolidin beträgt ca. 36% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 76·9° (korr.). Merkwürdigerweise

[13] Diese Lösung ist nicht ganz homogen, daher wird vor jedem Zusatz gut durchgeschüttelt und schließlich der Rest mit wenigen Kubikzentimetern Wasser und Alkohol nachgespült.

liegt der Schmelzpunkt des *N*-*p*-Toluolsulfonyl-hexamethylenimins[14] fast bei derselben Temperatur. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate zeigt aber eine Depression von ca. 25°.

0·1310 *g* Substanz gaben 0·2971 *g* CO_2, 0·0936 *g* H_2O
0·2936 *g* „ „ 13·92 *cm*³ N (18°, 758 *mm*)
0·1416 *g* „ „ 0·1353 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{19}O_2NS$: C 61·60, H 7·56, N 5·53, S 12·66%.
Gef.: C 61·85, H 8·00, N 5·46, S 13·13%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·0045 *g* Substanz in 0·0719 *g* Kampfer gaben eine Depression von 9·8° (Mittel aus vier Bestimmungen).

Molekulargewicht:

Ber.: 253.
Gef.: 255.

Reindarstellung des freien *α*-Äthylpyrrolidins.

14 *g* reines *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*α*-äthylpyrrolidin werden mit 42 *cm*³ konzentrierter Salzsäure (*d* 1·19) 8 Stunden auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Man nimmt den Rohrinhalt mit Wasser auf, versetzt unter Wasserkühlung mit überschüssiger Kalilauge und destilliert mit Wasserdampf. Das stark alkalisch reagierende Destillat wird samt dem übergehenden Toluol in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure aufgefangen. Sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr alkalisch reagieren, unterbricht man die Destillation und dampft die aufgesammelte Lösung auf dem Wasserbad ein, bis der Rückstand nur noch schwach nach Salzsäure riecht. Der dunkel gefärbte Eindampfrückstand (fast reines *α*-Äthylpyrrolidin-hydrochlorid) erstarrt sogleich nach einigem Erkalten in schönen Kristallen, ist aber sehr hygroskopisch.

Die aus dem Hydrochlorid mit 50%iger Kalilauge freigemachte Base wird mit festem Kaliumhydroxyd und metallischem Natrium sorgfältig getrocknet. (Die mit Kaliumhydroxyd getrocknete Base gibt mit Natrium nur eine minimale Wasserstoffentwicklung, die nach wenigen Minuten ganz aufhört.) Bei der nun (nach vorsichtigem Dekantieren) folgenden Destillation geht das *α*-Äthylpyrrolidin sehr konstant bei 122·4° (korr.) unter 744 *mm* über. Ausbeute an reiner Base 2·5 *g*.

Das *α*-Äthylpyrrolidin ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von starkem piperidinähnlichem Geruch. Beim Abkühlen auf −50° erstarrt es nicht (im Verlauf von ca. 45 Minuten). Für das spezifische Gewicht fanden wir $d_4^{15} = 0{\cdot}844$, für den Brechungsexponenten $n_D^{15} = 1{\cdot}4442$. Daraus ergibt sich nach der Lorentz-Lorenz-

[14] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 401, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 877.

schen Formel für die Molekularrefraktion $MR = 31{\cdot}21$ [15]. Berechnet man die Molekularrefraktion aus den Werten für C 2·418, H 1·100, N (in sekund. aliphat. Aminen) 2·499 [16], so folgt $MR = 31{\cdot}31$.

Die freie Base ist in Wasser sehr leicht löslich. Sie reagiert (innerhalb kurzer Zeit) weder in saurer noch in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, ihr Hydrochlorid entfärbt nicht Bromwasser.

Das α-Äthylpyrrolidin-hydrochlorid erhält man rein durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten (oder schwach angesäuerten) wässerigen Lösung der Base auf dem Wasserbad. Es erstarrt beim Erkalten kristallinisch, schmilzt unter 100° und ist, wie oben bereits erwähnt, sehr hygroskopisch.

0·1261 *g* Substanz gaben 0·1348 *g* AgCl.
Ber. für $C_6H_{14}NCl$: Cl 26·15%.
Gef.: Cl 26·44%.

Das aus dem Hydrochlorid dargestellte Platinsalz (orangegelbe Kristalle) löst sich in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 190—191° bei langsamem Erhitzen. Zur Analyse wurde das aus Wasser umkristallisierte Salz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0·1293 *g* Substanz gaben 0·0411 *g* Pt.
Ber. für $C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$: Pt 32·09%.
Gef.: Pt 31·79%.

Das Goldsalz erhält man durch Vermischen der konzentrierten Lösungen von Hydrochlorid und Goldchlorid. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser scheidet es sich ölig ab, erstarrt aber beim Erkalten kristallinisch. Es schmilzt scharf bei 96·2° (korr.), auch bei öfters wiederholtem Erstarrenlassen und Schmelzen.

0·1360 *g* Substanz gaben 0·0609 *g* Au.
Ber. für $C_6H_{14}NCl_4Au$: Au 44·90%.
Gef.: Au 44·78%.

Das Pikrat wird beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Pikrinsäure und von freiem α-Äthylpyrrolidin als gelber kristallinischer Niederschlag erhalten. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und kann aus Benzol gut umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 85° (korr.).

0·0864 *g* Substanz (aus Wasser) gaben 0·1388 *g* CO_2, 0·0457 *g* H_2O
0·1805 *g* „ gaben 0·0812 *g* H_2O.
Ber. für $C_{12}H_{16}O_7N_4$: C 43·88, H 4·92%.
Gef.: C 43·81, H 5·92, 5·03%.

---

[15] Für das Hexamethylenimin ergibt sich mit Hilfe der für das spezifische Gewicht und den Brechungsexponenten ermittelten Werte (Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 732, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 732) $MR = 31{\cdot}22$.

[16] Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911.

α-Äthylpyrrolidin-phenylthioharnstoff entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der freien Base und Phenylsenföl. Er ist auch im kalten Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 89° (korr.)

0·1492 *g* Substanz gaben 0·3645 *g* CO_2, 0·1059 *g* H_2O.
Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$: C 66·60, H 7·74%.
Gef.: C 66·63, H 7·94%.

Das *N,N*-Dimethyl-*α*-äthylpyrrolidiniumjodid bildet sich beim Behandeln der freien Base mit überschüssigem Jodmethyl und Kalilauge in methylalkoholischer Lösung. Nach Abdestillieren des Methylalkohols, Eindampfen und Zusatz von konzentrierter Kalilauge scheidet sich das Jodmethylat ölig ab. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wird es wieder ölig abgeschieden, kann aber leicht aus absolutem Alkohol kristallisiert erhalten werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur und ist hygroskopisch. Seine Reinigung wird durch diese Umstände erschwert. Es schmilzt in zugeschmolzener Kapillare unscharf bei ca. 220°.

0·1234 *g* Substanz gaben 0·1132 *g* AgJ.
Ber. für $C_8H_{18}NJ$: J 49·76%.
Gef.: J 49·59%.

Über die Einwirkung von Diazo-methan auf aromatische Ketone

Von

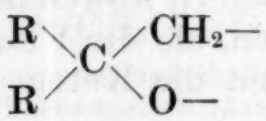
Erich Mosettig und Lenka Jovanović

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929.)

In einer kürzlich[1] veröffentlichten Untersuchung über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal wurde darauf hingewiesen, daß es sehr wahrscheinlich sei, daß neben den isolierten und erkannten Produkten, dem Azetopiperon, dem Piperonyl-azeton und dem Safroloxyd noch andere Reaktionsprodukte vorhanden sein müssen. Da deren Isolierung aber trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, ihre Erkennung aber für die weitere Aufklärung dieser Reaktion von großer Bedeutung schien, wurde untersucht, wie weit die isolierbaren Reaktionsprodukte mit Diazo-methan reagieren, um auf diesem Weg die nicht isolierbaren Reaktionsprodukte kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurden vorerst die Ketone, die für uns in Betracht kamen (neben Piperonal wurde gleichzeitig das Verhalten der Veratrumaldehyde und des Benzaldehyds gegen Diazomethan studiert), untersucht, u. zw.: Azetopiperon, Azetoveratron, Azetophenon, Piperonyl-azeton und Veratryl-azeton. Als diese Versuche bereits im Gange waren, veröffentlichten H. Meerwein und W. Burneleit[2] ihre Versuchsergebnisse am Azeton. Azeton, das sich als solches indifferent gegen Diazo-methán verhält, reagiert in Gegenwart von Katalysatoren, wie Wasser, Alkohol usw., mit Diazo-methan und führt zu assym. Dimethyl-äthylenoxyd und Methyl-äthylketon. Außerdem wird auch die Anwesenheit von Diäthylketon und Propyl-methylketon wahrscheinlich gemacht. Für diese Reaktion gibt Meerwein auch ein Formelbild, das insofern mit dem seinerzeit von Arndt[3] aufgestellten Reaktionsschema für Aldehyde übereinstimmt, daß aus der Karbonylverbindung über das hypothetisch angenommene Zwischenprodukt



durch direkten Ringschluß Äthylenoxyd entsteht, eine Erweiterung bzw. Abänderung aber in der Erklärung der Bildung der

[1] E. Mosettig, Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 1271.
[2] Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1840.
[3] F. Arndt und B. Eistert, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1120.

homologen Ketone erfährt. Auf dieser Basis erklärt dann auch Meerwein die damals noch nicht sichergestellten Ergebnisse der Versuche am Piperonal. Diese wurden aber nun in der Zwischenzeit klargestellt; die Meerweinsche Annahme, daß im Falle des Piperonals Azetopiperon als Zwischenprodukt zu betrachten sei, besteht nicht zu Recht, doch muß, worauf auch schon früher hingewiesen wurde, damit gerechnet werden, daß bei anderen Aldehyden das dem Aldehyd zugehörige Methylketon an der Reaktion beteiligt ist.

Azeto-piperon wurde unter den verschiedensten Bedingungen mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht. Bei allen Versuchen wurde das gesamte Azetopiperon vollkommen unverändert zurückgewonnen.

Azetoveratron wird in ätherisch-methylalkoholischer Lösung nur im Ausmaße einiger Prozente von Diazo-methan angegriffen. Neben dem zur Hauptsache unveränderten Azetoveratron werden auf sehr mühselige Weise Veratryl-azeton und ein Produkt mit Oxydcharakter isoliert.

Azetophenon scheint unter diesen drei Ketonen unter denselben Bedingungen noch am ehesten mit Diazo-methan zu reagieren. Neben dem in der Hauptmenge unveränderten Azetophenon können Phenylazeton und ein oxydartiges Produkt nachgewiesen werden.

Veratryl- und Phenylazeton werden durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ihrer Semikarbazone mit Vergleichspräparaten charakterisiert und identifiziert. Ihre Abtrennung erfolgt durch Ausziehen der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches mit Natriumbisulfitlösung (die meisten Benzyl-methylketone geben eine Natriumbisulfitverbindung). Da aber auch die entsprechenden Phenyl-methyl-ketone, das Azetoveratron und das Azetophenon bei dieser Gelegenheit immerhin bis zu einem merklichen Ausmaße in die Natriumbisulfitlösung gehen, konnte eine endgültige Trennung der Benzylketone von den Phenylketonen erst durch fraktionierte Kristallisation der Semikarbazone herbeigeführt werden.

Die Konstitution der oxydartigen Produkte ist nicht bewiesen. Daß Äthylenoxyde vorliegen, geht daraus hervor, daß die Produkte keine Keton- oder Aldehydeigenschaften zeigen und leicht in Aminoalkohole überführbar sind.

Die Benzyl-methyl-ketone, das Piperonyl- und Veratryl-azeton verhalten sich insofern abweichend von den entsprechenden Phenyl-methyl-ketonen, als die Umsetzung mit Diazo-methan relativ rascher erfolgt und die Ketone bis zu ca. 60% in Reaktion treten.

Piperonylazeton liefert in ätherisch-methylalkoholischer Lösung mit Diazo-methan ein angenehm riechendes, öliges Produkt, dem Aldehyd- oder Ketoneigenschaften fehlen und das sich durch seine Überführbarkeit in einen Piperidino- und Dimethyl-aminoalkohol als Oxyd erweist.

Analog verlaufen die Versuche beim Veratrylazeton, nur geht die Reaktion langsamer vor sich und die Ausbeuten an Oxyd sind geringer als beim Piperonylazeton.

Dem Piperonyl- bzw. Veratrylazeton homologe Ketone konnten trotz sorgfältigster Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht isoliert werden.

Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, daß die aromatischen Methylketone, bei denen die Karbonylgruppe direkt am Phenylrest hängt, sich fast ganz indifferent gegen Diazomethan verhalten. (Wahrscheinlich ist dies weitgehend zu verallgemeinern.) Die Methylketone hingegen, deren Karbonylgruppe durch ein CH_2 mit dem Phenylrest verbunden ist, die Benzyl-methyl-ketone[4], reagieren, wenn auch bedeutend langsamer als die Aldehyde, ganz deutlich mit Diazo-methan und schließen sich in diesem Verhalten dem Azeton an.

Bei Piperonyl- und Veratrylazeton läßt sich die Reaktion wie folgt formulieren:

$$Ar.CH_2.CO.CH_3 \xrightarrow{CH_2N_2} Ar.CH_2.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2 \quad [5]$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

$Ar = (CH_3O)_2C_6H_3-$
$= CH_2O_2C_6H_3-$

Bei Azetoveratron und Azetophenon ist der Reaktionsverlauf etwas komplizierter. Man muß hier folgende Reaktionen annehmen:

$$\overset{\text{I.}}{Ar.CO.CH_3} \xrightarrow{CH_2N_2} \begin{cases} \rightarrow Ar.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2 \quad \text{II.} \\ \qquad\quad O \\ \rightarrow Ar.CH_2.CO.CH_3 \quad \text{III.} \end{cases}$$

$$Ar.CH_2.CO.CH_3 \xrightarrow{CH_2N_2} Ar.CH_2.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2 \quad \text{IV.}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

$$\begin{matrix} Ar & & CH_2 \\ & C & \\ CH_3 & & O- \end{matrix} \quad \text{V.}$$

$Ar = C_6H_5-$
$= (CH_3O)_2.C_6H_3-$

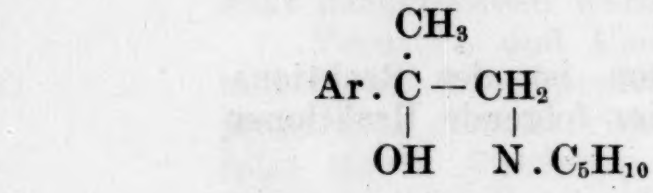
[4] Diese können ja auch als phenylsubstituierte Azetone aufgefaßt werden und unterscheiden sich auch meistens durch Bildung einer Natriumbisulfitverbindung deutlich von den entsprechenden Phenyl-methyl-ketonen.

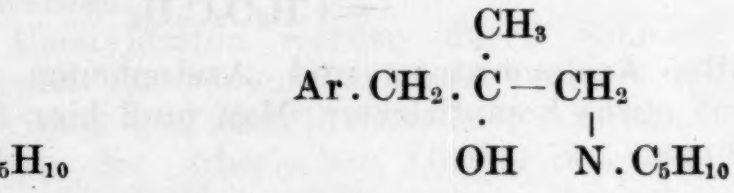
[5] Einigermaßen bedenklich gegen die assym. Struktur erscheint, daß sich diese Oxyde unter gewöhnlichem Druck fast unverändert destillieren lassen (die Isomerisierung erfolgt erst beim Erhitzen bei Gegenwart einer Spur von wasserfreiem Zinkchlorid). Wir hoffen aber, in einer Untersuchung, bei der diese Gruppe von Oxyden und ihren Derivaten in einem anderen Zusammenhang bearbeitet wird, einen direkten Beweis für ihre Konstitution erbringen zu können.

Die Bildung von III, die bei Azetoveratron und Azetophenon bewiesen wurde, läßt sich nach der von Meerwein gegebenen Formulierung durch Wanderung der Arylgruppe in dem hypothetischen Zwischenprodukt *V* erklären. Anderseits müssen wir aber darauf hinweisen, ohne hiemit eine Stellung gegen die Meerweinsche Auslegung seiner Versuche einnehmen zu wollen, daß bei unseren Versuchen III auch durch Isomerisierung von II entstanden sein könnte (durch Behandlung mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung, die bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht zu vermeiden war)[6].

Was die oxydischen Produkte anbelangt, konnten wir beim Azetoveratronversuch nicht II, sondern IV isolieren (Identität des Piperidinoalkohols mit dem des Oxyds, das aus Veratrylazeton und Diazo-methan entsteht, wird durch den Mischschmelzpunkt der Pikrate bewiesen). Beim Azetophenonversuch ließ sich nicht sicher entscheiden, ob II oder IV oder ein Gemisch von beiden Oxyden vorliegt.

Die Konstitution der Aminoalkohole dürfte, da bei der Anlagerung von Ammoniak oder Aminen an assym. Oxyde die Hydroxylgruppe sich in der Regel an dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom ausbildet, folgende sein:





Die Frage der katalytischen Wirkung des Methylalkohols wurde in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt, da es sich in erster Linie darum handelte, die Reaktionsbedingungen, die bei den Versuchen mit den Aldehyden vorlagen, einzuhalten.

---

[6] Die Isomerisierung der asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyde führt zwar nach den Erfahrungen von Behal und Tiffeneau (Compt. rend. *141*, S. 596) zu den entsprechenden Hydratropaaldehyden und auch S. Danilow und E. Venus-Danilowa (Ber. D. ch. G. *60*, S. 1053) isomerisierten asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyd mit verdünnter Schwefelsäure zu Methyl-phenyl-azetaldehyd, konnten aber, allerdings unter energischeren Bedingungen, mit konz. Schwefelsäure dasselbe Oxyd zu Phenylazeton isomerisieren. Es sei aber schon jetzt vorweggenommen, daß der Methylalkohol im speziellen Falle des Piperonals und sehr wahrscheinlich auch bei den anderen von uns untersuchten Aldehyden keineswegs die Rolle spielt, wie sie Meerwein (Ber. D. ch. G. *61*, 1929, S. 1844) und anschließend Arndt (Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 46) annimmt. Denn abgesehen davon, daß Azetopiperon und die anderen untersuchten Methyl-phenylketone, auch in Gegenwart von Methylalkohol, gar nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß mit Diazomethan reagieren, konnte auch gezeigt werden, daß Piperonal in ätherischer Lösung mit Diazomethan praktisch überhaupt nicht reagiert, wenn beim Versuch jede Spur von Wasser und Alkohol auf das sorgfältigste ausgeschlossen wird. Das davon abweichende Bild der in unserer ersten Mitteilung (Ber. D. ch. G. 1929, S. 1395) angeführten Versuche I und II „ohne Methylalkohol" ist damit zu erklären, daß unter diesen Bedingungen doch Spuren von Methylalkohol vorhanden gewesen sind. Die Erklärung dieser Versuche behalten wir uns für die nächste Mitteilung vor.

Experimenteller Teil.

Azetophenon und Diazo-methan.

Verwendet wurde ein Merck sches Präparat vom Schmelzpunkt 20°.

11·5 *g* Azetophenon, in 60 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, werden zu 400 cm^3 einer gut gekühlten ätherischen Diazomethanlösung gegossen (Gehalt an Diazo-methan 4·37 *g*). Entfärbung der Lösung nach dreitägigem Stehenlassen bei ca. 20°. Nach dem Abdampfen des Äthers und des Methylalkohols im Vakuum wird das zurückbleibende Öl in ätherischer Lösung mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung 4—5 Stunden geschüttelt.

Aus dem Bisulfitauszug werden durch Alkalisieren 0·7 *g* eines öligen Produktes gewonnen, das mit Semikarbazid-chlorhydrat und Natriumazetat ein Semikarbazon liefert, welches um 180° schmilzt. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gelingt es, ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 191—193° zu isolieren. Der Mischschmelzpunkt mit Phenylazetonsemikarbazon[7] (190—195°) liegt bei 190—192°. (Der Mischschmelzpunkt mit Azetophenonsemikarbazon [199°] zeigt eine starke Depression.) Damit ist einwandfrei erwiesen, daß Phenylazetonsemikarbazon vorliegt, was auch die Analyse bestätigt:

6·128 *mg* Substanz gaben 1·186 cm^3 N (23°, 750 *mm*).

Ber. für $C_{10}H_{13}ON_3$: N 22·00%.
Gef.: N 22·02%.

Die mit Natriumbisulfit behandelte ätherische Lösung wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen und hinterläßt nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers 5 *g* Öl, das nach dem Destillieren (Kp_{11} 85—87°) auch bei starker Abkühlung nur teilweise erstarrt und dessen Analysenwerte, für Azetophenon berechnet, im Durchschnitt zu hoch ausfallen. Da eine Trennung von unverändertem Azetophenon und dem erwarteten asym. Oxyd aussichtslos erschien, bestimmten wir in einem Teil mit Semikarbazid die Menge des Azetophenons (wie aus Parallelversuchen mit reinem Azetophenon hervorging, ist die Abscheidung als Semikarbazon annähernd quantitativ), in einem anderen Teil schieden wir das Oxyd als Piperidinoalkohol ab.

Die Menge des Azetophenons beträgt 60—70%.

Aus 1 *g* des Gemisches werden durch dreistündiges Erhitzen mit der berechneten Menge wässeriger Piperidinlösung im Einschmelzrohr auf 100° 0·35 *g* eines basischen Produktes gewonnen (bräunlich gefärbtes Öl). Die nicht basischen Anteile sind nahezu reines Azetophenon (Semikarbazon 195°). (Beim Behandeln

[7] Danilow (Ber. D. ch. G. *60*, S. 1053) gibt den Schmelzpunkt 197—198° an. Es finden sich in der Literatur auch tiefere Schmelzpunkte angegeben, doch dürften diese Differenzen hauptsächlich auf verschiedene Geschwindigkeit des Erhitzens bei der Schmelzpunktbestimmung zurückzuführen sein.

von Azetophenon mit Piperidin unter den gleichen Bedingungen ist kein basisches Reaktionsprodukt nachzuweisen.) Der Piperidinoalkohol wurde durch wiederholtes Lösen in Salzsäure, Fällen mit Lauge und Ausäthern gereinigt, zeigt den charakteristischen Geruch eines Aminoalkohols und ist ein Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Das Pikrat wird durch Vermischen der heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten im berechneten Mengenverhältnis dargestellt und schmilzt, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, bei 138—140°.

0·1179 *g* Substanz gaben 0·2337 *g* CO_2 und 0·0611 *g* H_2O
7·662 *mg* „ „ 0·839 *cm*³ N (22°, 750 *mm*).

Ber. für $C_{20}H_{24}O_8N_4$: C 53·55, H 5·40, N 12·50%.
Ber. für $C_{21}H_{26}O_8N_4$: C 54·52, H 5·67, N 12·12%.
Gef.: C 54·06, H 5·80, N 12·50%.

Azetoveratron und Diazo-methan.

Azetoveratron wurde nach C. Mannich[8] dargestellt. Kp_{10} 161—162°; Schmp. 52°.

11 *g* Azetoveratron, in 60 *cm*³ absolutem Methylalkohol gelöst, werden zu 240 *cm*³ einer ätherischen Diazomethanlösung (Gehalt an Diazo-methan 2·85 *g*) gegossen. Entfärbung der Lösung nach acht Tagen. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel wird wie beim Azetophenonversuch die Behandlung mit Natriumbisulfit vorgenommen.

Aus dem Bisulfitauszug erhält man ca. 1 *g* Öl, das zur Hauptsache aus Azetoveratron besteht. Die Menge von Veratryl-azeton ist sehr gering. Es gelingt aber auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Semikarbazone, durch eine langwierige fraktionierte Kristallisation das Veratryl-azeto-semikarbazon rein zu isolieren. Schmp. 178—181°. Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 177—180°[9] zeigt keine Depression.

2·365 *mg* Substanz gaben 0·353 *cm*³ N (23°, 746 *mm*).

Ber. für $C_{12}H_{17}O_3N_3$: N 16·73%.
Gef.: N 16·90%.

Aus der mit Bisulfit behandelten ätherischen Lösung erhalten wir 6 *g* Öl, Kp_{10} 157—162°. Bei starker Abkühlung und Animpfen mit Azetoveratron erstarrt das Öl fast vollständig. Durch scharfes Absaugen der Kristalle (reines Azetoveratron 5 *g*) läßt sich ein Öl gewinnen (ca. 1 *g*), das nicht mehr zum Erstarren zu bringen ist. Da das Azeto-veratron-semikarbazon schwer löslich ist, läßt sich in diesem Gemisch die Menge Azetoveratron (35—40%) neben dem Oxyd annähernd genau bestimmen. Damit stehen auch die Werte der Elementaranalyse des Gemisches im Einklang. Aus 0·7 *g* des Öles wird, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben, ein Piperidinoalkohol isoliert

[8] Arch. Pharmaz. *248*, 1910, S. 137.
[9] Nach den meisten Literaturangaben liegt dieser Schmelzpunkt bei 175—176°

(0·4 *g*), der ein kristallisiertes Pikrat liefert, das nach wiederholtem Umkristallisieren bei 150—152° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Piperidino-alkohol-pikrat des Oxydes aus Veratryl-azeton und Diazo-methan zeigt keine Depression.

5·998 *mg* Substanz gaben 0·572 cm^3 N (24°, 746 *mm*).

Ber. für $C_{23}H_{30}O_{10}N_4$: N 10·73%.
Gef.: N 10·76%.

(Azetoveratron, unter denselben Bedingungen mit Piperidin behandelt, gibt keine basischen Produkte.)

Azetopiperon und Diazo-methan.

Azetopiperon wird aus Brenzkatechin-methylenäther und Azetylchlorid nach Friedel-Crafts dargestellt. 12 *g* Brenzkatechin-methylenäther und 8 *g* Azetylchlorid werden in 40 cm^3 Schwefelkohlenstoff gelöst und in die auf —15° abgekühlte Lösung unter kräftigem Umschütteln im Laufe von ca. 1 Stunde in kleinen Portionen 14 *g* fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Man läßt das Reaktionsgemisch noch 15 Minuten bei —15° und ca. ½ Stunde bei 0° stehen und gießt es hierauf unter Umrühren auf zerkleinertes Eis, das sich in einem mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlten Becherglas befindet. Man läßt im Laufe von 24 Stunden das Eis auftauen und nimmt nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs das zum Großteil kristallisierte Azetopiperon in Äther auf. Die Ätherlösung wird einigemal mit verdünnter Kalilauge gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Der Ätherrückstand wird in Filtrierpapier abgepreßt (zur Entfernung des unveränderten Methylenäthers) und besteht aus fast reinem Azetopiperon. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder Ligroin schmilzt das Keton bei 87—88°. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach F. Mauthner[10] dargestellten Präparat zeigt keine Erniedrigung. Die Ausbeuten an Azetopiperon schwanken zwischen 40 und 60%. Andere Ketone schienen sich nicht gebildet zu haben. Die Dioxymethylengruppe wird unter diesen Bedingungen nicht merklich angegriffen.

Brenzkatechin-methylenäther stellten wir nach Brojendra Nash Ghosh[11] aus Brenzkatechin, Natriumalkoholat und Methylenchlorid dar. Bei dieser Methode erhielten wir den Methylenäther in einer durchschnittlichen Ausbeute von 25—30%. Alle Versuche, die Ausbeute zu erhöhen (durch Variieren von Temperatur, Erhitzungsdauer und Konzentration und Ersatz des Äthylalkohols durch Methylalkohol) waren erfolglos. Neben Brenzkatechin-methylenäther bilden sich außer Verharzungen mit Wasserdampf ebenfalls flüchtige, aber etwas

[10] J. prakt. Chem. [2] *116*, 1927, S. 321.
[11] Journ. chem. Soc. London *107*, 1915, S. 1597.

höher siedende Produkte[12]. Die vollkommene Reinigung des Brenzkatechin-methylenäthers gelingt über seine Pikrinsäureverbindung. Diese bildet sich durch Vermischen der heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten im berechneten Mengenverhältnis als rötliche, relativ schwer lösliche und an der Luft ziemlich unbeständige Kristallmasse. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 94—96°.

0·1393 *g* Substanz gaben 0·2262 *g* CO_2 und 0·0286 *g* H_2O.

Ber. für $C_{13}H_9O_9N_3$: C 44·43, H 2·58%.
Gef.: C 44·29, H 2·30%.

Aus der schwach alkalisierten Pikrinsäureverbindung erhält man durch Wasserdampfdestillation den Brenzkatechin-methylenäther. Kp_9 55—56°; $n_D^{15} = 1{\cdot}5423$.

In zwei Versuchen wird Azetopiperon unter fast gleichen Bedingungen wie beim Azetoveratron mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht. In einem weiteren Versuch wird Azetopiperon in absolutem Methylalkohol gelöst und in die Lösung reines Diazo-methan (nach Meerwein aus Nitrosomethylurethan und Natriumglykolat entwickelt) eingeleitet. In keinem Falle konnten wir eine Reaktion mit Diazo-methan feststellen. Es wurde immer das gesamte Azetopiperon fast schmelzpunktrein zurückgewonnen.

Piperonyl-azeton und Diazo-methan.

Piperonyl-azeton wurde durch Hitze-Isomerisierung von Isosafrol-oxyd[13] dargestellt. Das zweimal über die Natriumbisulfitverbindung gereinigte Keton siedet unter 11 *mm* Druck bei 150—152°. Dieses Keton gibt, in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt, eine in Alkohol mäßig lösliche Pikrinsäureverbindung vom Schmelzpunkt 71—73°.

0·1366 *g* Substanz gaben 0·2354 *g* CO_2 und 0·0407 *g* H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_{10}N_3$: C 47·16, H 3·22%.
Gef.: C 47·00, H 3·33%.

8 *g* Piperonyl-azeton, in 60 cm^3 Methylalkohol gelöst, werden in 360 cm^3 einer ätherischen Diazo-methanlösung (Gehalt 2·25 *g*) gegossen. Nach acht Tagen ist die Lösung entfärbt. Nach dem Abdampfen des Äthers und des Methylalkohols im Vakuum wird der Rückstand in Äther gelöst und fünf Stunden mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung geschüttelt.

---

[12] Diese wurden nicht näher untersucht, da sie gleichzeitig am hiesigen Institut in einem anderen Zusammenhang bearbeitet wurden. Es dürften hier analoge Nebenprodukte vorliegen, wie sie auch, nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. K. Fuchs, bei Einwirkung von sym. Dichlordimethylsulfat auf Brenzkatechinnatrium in Methylalkohol entstehen. Neben dem Brenzkatechin-methylenäther bilden sich hier Guajakol-methoxy-methyläther, Brenzkatechin-dimethoxy-dimethyläther und Dibrenzkatechin-dimethylenäther. Da aber diese Verbindungen keine Pikrate geben, lassen sie sich leicht vom Methylenäther abtrennen.

[13] C. Mannich (Arch. Pharmaz. *248*, S. 165) und P. Hoering (Ber. D. ch. G. *38*, S. 3481).

Aus dem Bisulfitauszug werden 2·25 *g* Öl gewonnen, das in seiner Gesamtheit aus Piperonyl-azeton besteht (Semikarbazon 163—164°). Neben Piperonyl-azeton-semikarbazon kann kein anderes Semikarbazon gefunden werden.

Die mit Bisulfit behandelte ätherische Lösung wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Beim Destillieren des Ätherrückstandes erhalten wir neben einem geringen Vor- und Nachlauf 3·1 *g* Öl, das unter 10 *mm* Druck bei 152—156° siedet, schwach gelblich gefärbt ist und einen angenehmen Geruch besitzt.

I. 0·1439 *g* Substanz gaben 0·3608 g CO_2 und 0·0839 *g* H_2O.
II. 0·1485 *g* „ „ 0·3726 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$: C 68·71, H 6·30%.
Gef.: I. C 68·38, H 6·52%.
II. C 68·43, H 6·18%.

Das Produkt liefert auch nach sehr langer Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat kein Semikarbazon und gibt auch keine Pikrinsäureverbindung. Es läßt sich unter Atmosphärendruck unverändert destillieren. Erst bei Zusatz einer Spur wasserfreien Zinkchlorids tritt heftiges Aufkochen ein, wobei aber fast alles verharzt.

Piperidino-alkohol.

2·8 *g* Oxyd werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Piperidin und ebensoviel Wasser unter häufigem Umschütteln vier Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch isolieren wir auf die übliche Weise 0·8 *g* nichtbasisches und 1·95 *g* basisches Produkt. Der Piperidinoalkohol ist ein farbloses, im Vakuum unzersetzt destillierendes, zähflüssiges Öl.

0·1136 *g* Substanz gaben 0·2880 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O
7·427 *mg* „ „ 0·328 cm^3 N (22°, 748 *mm*).

Ber. für $C_{16}H_{23}O_3N$: C 69·27, H 8·36, N 5·05%.
Gef.: C 69·14, H 8·08, N 5·03%.

Das Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Piperidinoalkoholes oder durch Eindunsten seiner verdünnten salzsauren Lösung im Vakuum. Umkristallisiert aus Essigester (sehr schwer löslich) oder aus einem Alkohol-Äthergemisch schmilzt es bei 162—163°.

0·1167 *g* Substanz gaben 0·0520 *g* AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{24}O_3NCl$: Cl 11·31%.
Gef.: Cl 11·02%.

Das Pikrat wird durch Vermischen der Komponenten in heißer alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 152—154°.

6·736 *mg* Substanz gaben 0·657 cm^3 N (23°, 744 *mm*).
Ber. für $C_{22}H_{26}O_{10}N_4$: N 11·07%.
Gef.: N 11·01%.

Das Chlorplatinat erhält man durch Versetzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge 10%iger wässeriger Platinchlorwasserstoffsäurelösung. Die Abscheidung tritt nach kurzer Zeit ein. Das gut kristallisierte, gelblich gefärbte Salz schmilzt bei 172—175° unter Zersetzung. Beim Umkristallisieren aus Alkohol ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

14·722 *mg* Substanz gaben 2·978 *mg* Pt.
Ber. für $(C_{16}H_{23}O_3N)_2 H_2 PtCl_6$: Pt 20·24%.
Gef.: Pt 20·23%.

Dimethylamino-alkohol.

1 *g* Oxyd wird mit 2 *g* einer 33%igen wässerigen Dimethylaminlösung vier Stunden auf 100° erhitzt. Man gewinnt auf diese Weise 0·3 *g* nichtbasische und 0·4 *g* basische Produkte.

Es gelang uns nicht, ein kristallisiertes Chlorhydrat des Aminoalkohols darzustellen.

Auch das Pikrat ist nur schwer zur Kristallisation zu bringen und zu reinigen. Dunkelgelbe Kristalle, Schmelzpunkt 86—88°.

8·846 *mg* Substanz gaben 0·916 cm^3 N (20°, 738 *mm*).
Ber. für $C_{19}H_{22}O_{10}N_4$: N 12·02%.
Gef.: 11·72%.

Das Chlorplatinat, das durch Vermischen der Komponenten im berechneten Mengenverhältnis dargestellt wird, schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 169—171° unter Zersetzung.

15·241 *mg* Substanz gaben 3·352 *mg* Pt.
Ber. für $(C_{13}H_{19}O_3N)_2 H_2 PtCl_6$: Pt 22·07%.
Gef.: Pt 21·99%.

Veratryl-azeton und Diazo-methan.

Veratryl-azeton wurde durch Isomerisierung von Methyl-isoeugenol-oxyd dargestellt[14]. Das Keton wurde zweimal über die Bisulfitverbindung gereinigt. Kp_{10} 157—159°. Das Semikarbazon schmilzt bei 177—180°.

---

[14] C. Mannich und W. Jakobson, Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 193; P. Hoering, Ber. D. ch. G. *38*, 1905, S. 3477; C. Mannich, Arch. Pharmaz. *248*, 1910, S. 151—152. Bei der Darstellung des Dibromids von Methyl-isoeugenol ist es vorteilhaft, die Bromierung in verdünnter Petrolätherlösung und unter guter Rührung und Kühlung durchzuführen, da ohne diese Vorsichtsmaßregeln leicht Kernbromierung eintritt. Das Oxyd isomerisiert sich auch bei der Vakuumdestillation leicht.

11 *g* Veratryl-azeton werden unter denselben Bedingungen wie Piperonyl-azeton mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht. Entfärbung tritt erst nach 15 Tagen ein. Bei der Bisulfitbehandlung werden 5 *g* unverändertes Veratryl-azeton zurückgewonnen. Ein anderes Keton konnte nicht gefunden werden.

Die mit Bisulfit behandelte ätherische Lösung läßt 4 *g* eines Öles zurück, das weder Ketone noch Aldehyde enthält und dessen Hauptmenge unter 10 *mm* Druck bei 161—162° siedet.

0·1208 *g* Substanz gaben 0·3051 *g* CO_2 und 0·0872 *g* H_2O.
Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$: C 69·19, H 7·75%.
Gef.: C 68·88, H 8·08%.

Piperidino-alkohol.

Aus 1 *g* Oxyd erhält man durch Erhitzen mit Piperidin und Wasser 0·65 *g* eines basischen Produktes, das durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird. Der Piperidino-alkohol ist ein farbloses, schwer bewegliches Öl, das auch bei lang andauernder Abkühlung nicht kristallin wird.

9·031 *mg* Substanz gaben 0·377 cm^3 N (22°, 748 *mm*).
Ber. für $C_{17}H_{27}O_3N$: N 4·78%.
Gef.: N 4·75%.

Sein Pikrat schmilzt bei 152—153°.

6·040 *mg* Substanz gaben 0·572 cm^3 N (21°, 743 *mm*).
Ber. für $C_{23}H_{30}O_{11}N_4$: N 10·73%.
Gef.: 10·75%.

Über schwefelhaltige, alkaliorganische Verbindungen

Von

Karl Fuchs

Im Experimentellen zum Teil gemeinsam mit Fritz Breuer

Aus dem Ersten Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, aus aromatischen Sulfoxyden alkaliorganische Verbindungen darzustellen. Gleichzeitig sollte untersucht werden, ob dieser vierwertige Schwefel zur Radikalbildung, ähnlich dem Karbonylkohlenstoff und dem Kohlenstoff in Hexaaryläthanen, befähigt ist. Beide Körperklassen zeigen in einer Reihe von Umsetzungen Ähnlichkeiten, wie dies beispielsweise die Ausführungen von Hinsberg[1], Pummerer[2] sowie Baeyer und Piccard[3] darlegen. Diese Analogien beziehen sich jedoch nur auf ganz bestimmte Reaktionen, so daß es nicht möglich ist, allgemein die Reaktionsverläufe bei Ketonen auf Sulfoxyde zu übertragen. Während man leicht aus Ketonen und Grignardschen Verbindungen zu den tertiären Karbinolen gelangt, war die Darstellung von Sulfoniumverbindungen aus aromatischen Sulfoxyden und Grignardschen Verbindungen Hepworth und Clapham[4] nicht gelungen. Schorigin[5] und Schlubach[6] haben durch Einwirkung von Alkaliarylen auf Ketone tertiäre Karbinole erhalten. Es schien von Interesse, die Einwirkung der reaktionsfähigsten metallorganischen Verbindungen auf die relativ indifferenten Sulfoxyde zu untersuchen. Bei solchen Umsetzungen war es denkbar, analog den Arbeiten von Schorigin und Schlubach, zu Triarylsulfonium-Natriumverbindungen zu gelangen. Die Umsetzung erfolgt jedoch, allem Anschein nach, in einem anderen Sinn.

Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß Alkaliaryl und Alkalibenzyl mit Sulfoxyden unter Bildung tiefgefärbter, luftempfindlicher, alkaliorganischer Verbindungen reagieren. Hiebei wurde die von W. Schlenk[7] eingeführte Methode zur Bearbeitung derartiger hochempfindlicher Substanzen angewandt.

---

[1] O. Hinsberg, J. prakt. Chem. *85*, 1912, S. 337.
[2] R. Pummerer, Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 1404.
[3] A. v. Baeyer und Piccard, Ann. *384*, 1911, S. 208; Ann. *407*, 1915, S. 332.
[4] H. Hepworth und H. W. Clapham, C. 1921, III, S. 1232.
[5] P. Schorigin, Ber. D. ch. G. *41*, 1908, S. 2717.
[6] H. Schlubach, Ber. D. ch. G. *52*, 1919, S. 1910.
[7] Houben-Weyl, Methoden d. org. Chem., Bd. IV, S. 957 ff.

Läßt man auf aromatische Sulfoxyde, gelöst in vollkommen absolutem Benzol oder Toluol, bei Zimmertemperatur eine Suspension von Alkalibenzyl einwirken, so tritt letzteres rasch unter Bildung einer tiefroten Lösung in Reaktion. Durch Anwendung gewogener Mengen Sulfoxyd (ein Mol) auf mehr als ein Mol Alkaliaryl (bestimmt durch Einwaage des betreffenden Quecksilberaryls[8] und möglichst vollständige Filtration des gelösten Reaktionsproduktes konnte durch Titration mit gestellter, absolut trockener, benzolischer Salzsäure (unter Verwendung einer Wägepipette in Stickstoffatmosphäre) festgestellt werden, daß bei Zimmertemperatur ein Mol Sulfoxyd mit einem Mol Alkaliaryl in Reaktion treten. Um Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurden die Reaktionsgemische mit trockenem Kohlendioxyd oder Chlorwasserstoff zersetzt. Beide Gase wurden frei von Luft und Feuchtigkeit, mit Stickstoff verdünnt, bis gerade zur Entfärbung und schwach sauren Reaktion der jeweils zu zersetzenden Lösungen oder Suspensionen eingeleitet.

Es bildet sich aus Diphenylsulfoxyd und Natriumbenzyl in Benzol als Lösungsmittel ein leicht lösliches, „rotes Reaktionsprodukt", welches, mit Chlorwasserstoff in der Kälte zersetzt, in der Hauptmenge Diphenylsulfoxyd zurückbildet. Daneben entsteht in geringer Menge Phenylbenzylsulfoxyd.

Wird jedoch der analoge Versuch mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, so findet man, nach dem Zersetzen mit Chlorwasserstoff, ungefähr 35% der Theorie an Phenylbenzylsulfoxyd neben weniger Diphenylsulfoxyd.

Aus *p*, *p'*-Ditolylsulfoxyd und Natriumbenzyl in Toluol entstehen nach dem Zersetzen mit Chlorwasserstoff, analog ungefähr 30 bis 35% Tolylbenzylsulfoxyd, neben Ditolylsulfoxyd. Aus Phenylbenzylsulfoxyd und Natriumbenzyl, in Toluol zur Reaktion gebracht, entsteht analog ein lösliches, etwas heller „rotes Reaktionsprodukt". Nach Zersetzen der filtrierten Lösung mit Chlorwasserstoff, konnte bei sorgfältigster Aufarbeitung der kristallisierten Zersetzungsprodukte, nur Phenylbenzylsulfoxyd und kein Dibenzylsulfoxyd gefunden werden.

Als zweiter Weg zur Aufklärung der so entstandenen Verbindungen, wurden diese mit Kohlendioxyd zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen wurden zumeist bei so tiefen Temperaturen durchgeführt, als es das angewandte Lösungsmittel zuließ, ohne zu erstarren. Sofern die alkaliorganische Verbindung löslich ist, wurden deren klare Filtrate, in jenen Fällen, in denen das Reaktionsprodukt schwerer löslich, dessen vom überschüssigen Alkalimetall abgeschlämmte Suspension verwendet. Auf diese Weise fallen zumeist die Alkalisalze von Sulfoxydmonokarbonsäuren aus. In manchen Fällen bilden sich deren kolloidale Lösungen. Diese Salze wurden mit Eiswasser

[8] Versuche ergaben, daß sich die verwendeten Quecksilberaryle praktisch quantitativ zu den entsprechenden Alkaliarylen umsetzen.

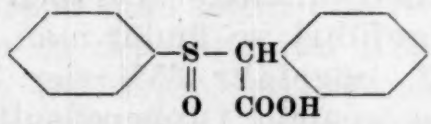
ausgeschüttelt und hierauf ihren klaren, wässerigen Lösungen nach dem Überschichten mit Äther verdünnte Salzsäure vorsichtig zugesetzt. Die in Freiheit gesetzten Säuren wurden mit dem Äther aufgenommen und die ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum bleiben die Karbonsäuren zurück. Durch Umkristallisieren aus Azeton oder Methylazetat werden sie rein erhalten.

Im wasserunlöslichen Anteil der ursprünglichen, schwach alkalischen Reaktionsprodukte nach der Kohlensäurezersetzung finden sich immer, ähnlich wie bei der Zersetzung mit Chlorwasserstoff, auch kleine Mengen der entsprechenden Sulfoxyde vor. Z. B. bei den folgenden Reaktionen I sehr wenig, bei I a verhältnismäßig mehr Phenylbenzylsulfoxyd usw.

Die Stellung der Karboxylgruppe gibt hiebei Aufschluß über die Konstitution der schließlich entstandenen alkaliorganischen Verbindung. Es gelang, die Struktur der Säuren durch Synthese und Vergleich ihrer charakteristischen Eigenschaften festzustellen.

So wurden erhalten:

I. Aus Diphenylsulfoxyd und Natriumbenzyl in Benzol bei Umsetzung mit Kohlendioxyd ungefähr 1 bis 3% Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure nachstehender Konstitution neben öligen, sauren Produkten.



I a. Dieselbe Umsetzung in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, gibt dieselbe Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure in einer Ausbeute von 35 bis 40% der Theorie. Daneben wurde bei dieser Reaktion auch *p*-Benzylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 160° gefaßt.

II. Aus Phenylbenzylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol bildet sich bei Umsetzung des „roten Reaktionsproduktes" mit Kohlendioxyd ebenfalls dieselbe Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure in geringerer Menge.

III. Aus Diphenylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol entsteht ebenfalls eine rotgefärbte, hochempfindliche, schwerer lösliche Verbindung, die bei ihrer Zersetzung mit Kohlendioxyd das Natriumsalz einer schwachen Säure bildet, die, mit verdünnter Essigsäure aus ihrem Salz in Freiheit gesetzt, bisher weder kristallin noch rein zu erhalten war und nach kurzer Zeit anscheinend weitere Umwandlungen erleidet. Die Aufklärung dieser Verbindung, die wahrscheinlich mit den bekannten Diphenylsulfoxydmonokarbonsäuren in keiner nahen Beziehung steht, ist das Ziel noch im Gange befindlicher Versuche.

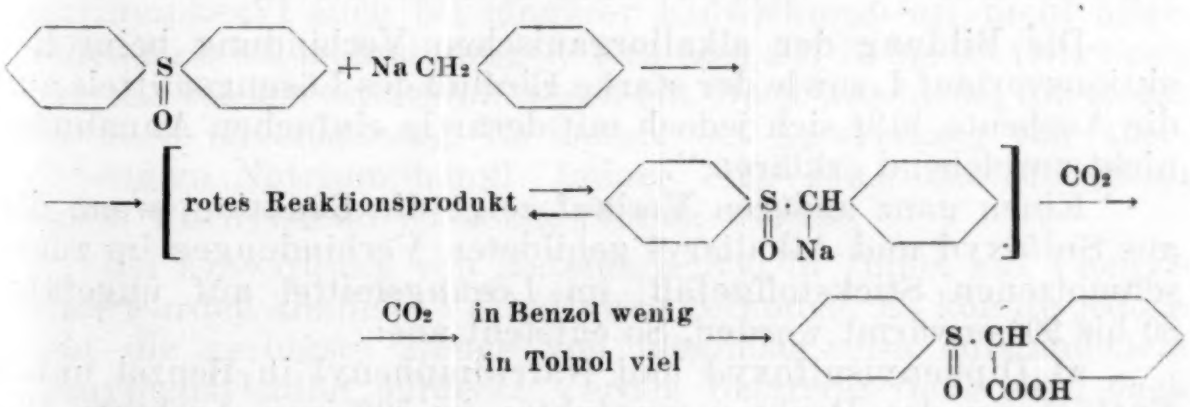
Die bei den oben beschriebenen Umsetzungen erhaltene Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure kristallisiert gut aus Azeton oder Methylazetat in farblosen, gedrungenen Kristallen.

Sie ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen schwer löslich, desgleichen in Wasser, von dem sie in der Wärme leicht zersetzt wird. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich scharf bei 142 bis 143°. Hiebei tritt primär Zerfall in Thiophenol und Benzoylameisensäure ein. Durch Oxydation des ersteren entsteht unter Abspaltung von einem Mol Wasser Phenyldisulfid und eine noch nicht aufgeklärte Verbindung. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig geht die Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure in die entsprechende Phenylbenzylsulfonmonokarbonsäure über. Diese Verbindung spaltet bei 142 bis 143° ein Mol Kohlendioxyd ab und hinterläßt reines Phenylbenzylsulfon vom Schmelzpunkt 149°.

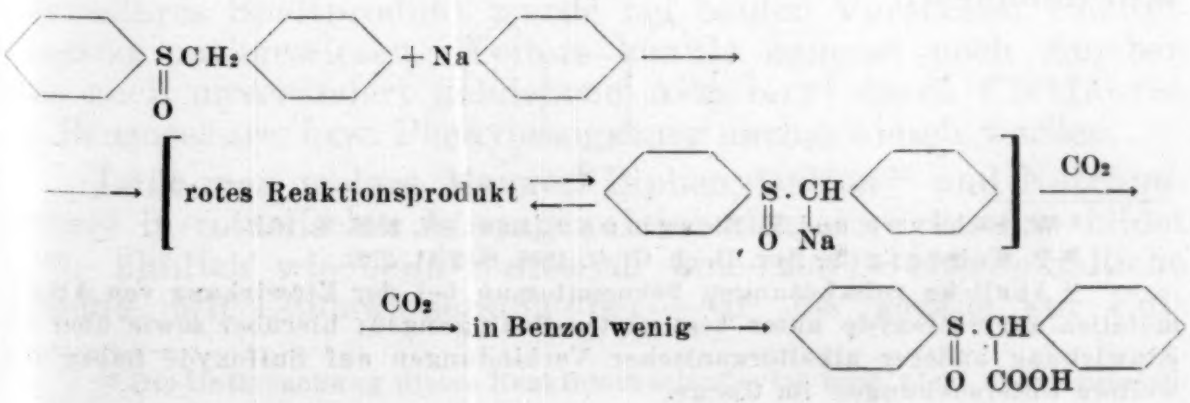
Synthetisch wurde die bisher unbekannte Säure auf folgendem Wege hergestellt: Ein Mol phenylchloressigsaures Natrium wurde mit einem Mol Natriumthiophenolat, in absolutem Methanol gelöst, zur Reaktion gebracht. Die hiebei fast quantitativ und rein erhaltene Phenylbenzylsulfidmonokarbonsäure vom Schmelzpunkt 102 bis 103°, läßt sich durch vorsichtige Oxydation mit der berechneten Menge Perhydrol in Eisessig oder Azeton zur Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure vom Zersetzungspunkt 142 bis 143° oxydieren. Bei Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd entsteht die Phenylbenzylsulfonmonokarbonsäure, welche ebenfalls bei 142 bis 143° Kohlendioxyd abspaltet und reines Phenylbenzylsulfon vom Schmelzpunkt 149° hinterläßt.

Die folgenden Formeln mögen den Reaktionsverlauf erläutern:

Zu I:



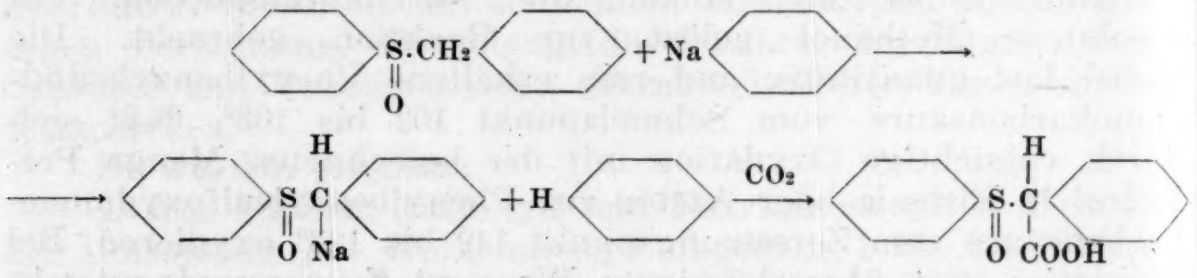
Zu II:



Die Bildung der alkaliorganischen Verbindung beim Reaktionsverlauf II ließe sich zwanglos durch Analogie mit den von Schlenk[9] und Schorigin[10] gefundenen, gegenseitigen Umwandlungen alkaliorganischer Verbindungen erklären. So ist es bekannt, daß sich aus:

Natriummethyl und Benzol, Natriumphenyl und Methan,
aus: Natriumphenyl und Toluol, Natriumbenzyl und Benzol,
aus: Natriumbenzyl und Diphenylmethan, Diphenylmethylnatrium und Toluol

bilden. Die Reaktion II, welche wie alle oben beschriebenen derartigen Umsetzungen mit deutlich merkbarer positiver Wärmetönung verläuft, könnte durch nachstehende Gleichung, ohne Annahme eines Zwischenproduktes veranschaulicht werden,

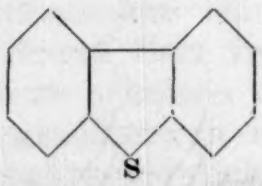


und würde daher analog der Bildung von Diphenylmethylnatrium aus Diphenylmethan und Natriumbenzyl zu formulieren sein. Es ist auch hiebei interessant, daß alkaliorganische Verbindungen existenzfähig sind, bei denen α ständig zum C-Atom, an welchem das Natrium gebunden ist, zumindest im Endergebnis eine $\overset{-S-}{\underset{O}{\|}}$ -Gruppe völlig erhalten bleibt.

Die Bildung der alkaliorganischen Verbindung beim Reaktionsverlauf I, sowie der starke Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeute, läßt sich jedoch mit derartig einfachen Annahmen nicht zureichend erklären[11].

Einen ganz anderen Verlauf zeigt die Reaktion, wenn die aus Sulfoxyd und Alkaliaryl gebildeten Verbindungen im zugeschmolzenen Stickstoffgefäß im Lösungsmittel auf ungefähr 80 bis 90° erwärmt werden. So entsteht aus:

a) Diphenylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol unter Entfärbung des Reaktionsproduktes in 50%iger Ausbeute Dibenzothiophen:

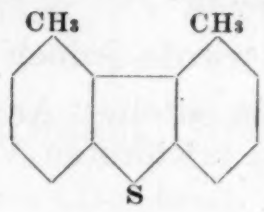


[9] W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. *464*, 1928, S. 18.

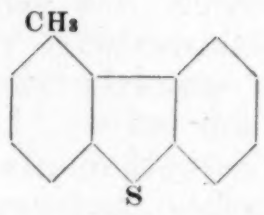
[10] P. Schorigin, Ber. D. ch. G. *41*, 1908, S. 2711, 2723.

[11] Ähnliche rote Lösungen bekommt man bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf Sulfoxyde unter bestimmten Bedingungen; hierüber sowie über die Einwirkung anderer alkaliorganischer Verbindungen auf Sulfoxyde haben wir weitere Untersuchungen im Gange.

b) analog aus *p*, *p'*-Ditolylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol, das bisher unbekannte



aber kein unsymmetrisches



c) aus Diphenylsulfoxyd und Natriumbenzyl in Benzol konnte auch nur Dibenzothiophen, allerdings in geringerer Ausbeute, erhalten werden.

d) aus Phenylbenzylsulfoxyd und Natriumphenyl konnte auf diesem Wege bisher kein Dibenzothiophen hergestellt werden. Letztere Reaktionslösungen sind gegen Erwärmen recht beständig.

Zur Einschränkung der im vorhergehenden beschriebenen Ergebnisse wurde die Einwirkung von Alkaliaryl auf Phenylsulfid und Diphenylsulfon untersucht.

Phenylsulfid wird in 5 bis 10%iger benzolischer Lösung von Natriumphenyl auch bei längerer Einwirkung fast nicht angegriffen. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 70 bis 80° tritt Spaltung wie bei den Sauerstoffäthern ein. Doch war hiebei die Reaktion auch unvollständig. Es konnte bei Anwendung von überschüssigem Natriumphenyl immer eine reichliche Menge an reinem Phenylsulfid zurückgewonnen werden.

Bei Einwirkung von Natriumbenzyl in Toluol auf Phenylsulfid wurden ähnliche Verhältnisse gefunden. Es konnte jedoch nicht die geringste Menge von möglicherweise entstandenem Phenylbenzylsulfid entdeckt werden (letzteres ließe sich, nach Oxydation zum Sulfon, gut vom Diphenylsulfon trennen). Als sekundäres Spaltprodukt wurde bei beiden Versuchen Phenyldisulfid nachgewiesen. Weiters konnte zumeist noch daneben das noch unverändert gebliebene Alkaliaryl durch Überführen in Benzoesäure, bzw. Phenylessigsäure nachgewiesen werden.

Läßt man molare Mengen Diphenylsulfon[12] und Natriumbenzyl in toluolischer Lösung aufeinander einwirken, so bildet sich, ähnlich wie beim Sulfoxyd, eine rote, luftempfindliche Lösung. Mit Chlorwasserstoff bei —60° bis gerade zur Ent-

[12] Die Untersuchung dieses Reaktionsverlaufes ist noch nicht abgeschlossen.

färbung zersetzt, bildet sich neben Diphenylsulfon und etwas Öl eine bei 178·5° schmelzende, wohlkristallisierte Substanz, deren Analyse auf eine Verbindung: $^{C_6H_5.S}_{O_2}\rangle\, ^{C_6H_5}_{CHC_6H_5}$ stimmen.

Phenylbenzylsulfon wurde jedoch nicht gefunden.

Ausführliche experimentelle Angaben werden im Zusammenhang mit anderen erwähnten Versuchen noch veröffentlicht werden.

Zur Theorie der Salzwirkung

Von

Philipp Groß

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wir wollen zunächst den Zusammenhang zwischen der Aussalzwirkung und der Neutralsalzwirkung — diese wollen wir in Hinkunft Elektrolytwirkung nennen nach einem Vorschlag von A. Skrabal[1] — bei der bimolekularen Reaktion zwischen einem Ion und einem Neutralkörper nach dem Schema $A_{\text{Ion}} + B = C_{\text{Ion}} + D$ untersuchen, wobei wir von dem Debyeschen[2] Modell der Aussalzwirkung Gebrauch machen.

Unter Aussalzwirkung versteht man die Beeinflussung des thermodynamischen Potentials einer aufgelösten Substanz durch der Lösung zugesetzte Salze. Das Problem könnte vollständig nur gelöst werden durch eine allgemeine Theorie der Mischungen. Um die Aussalzwirkung durch die Ladung der Ionen zu erklären, hat Debye folgendes Modell vorgeschlagen: Das Ion ist umgeben von einem inhomogenen elektrischen Feld. Haben Lösungsmittel und aufgelöster Neutralkörper verschiedene Dielektrizitätskonstante, so bewirkt das Feld eine Konzentrationsverschiebung, und zwar häuft sich die Substanz mit größerer Dielektrizitätskonstante in der Nähe des Ions an, die andere wird aus der Umgebung des Ions verdrängt. Die Abhängigkeit der Konzentration der aufgelösten Substanz von der Entfernung vom Ion ist in Lösungen, die in bezug auf diese verdünnt sind, gegeben durch:

$$x = x_0 e^{-\frac{R^4}{r^4}}, \tag{1}$$

wobei x_0 den Molenbruch des Neutralkörpers an einer feldfreien Stelle bedeutet und x diesen in der Entfernung r vom Ion. R ist die charakteristische Länge der Theorie der Aussalzwirkung. Beim Übergang zu Volumskonzentrationen (c) gilt entsprechend:

$$c = c_0 e^{-\frac{R^4}{r^4}}, \tag{1'}$$

c_0 ist mit der analytischen Konzentration ($\bar{c}$) verknüpft durch:

$$c_0 = f\bar{c}, \tag{2}$$

wobei f den Aktivitätskoeffizienten, bezogen auf Volumkonzentrationen bedeutet. Wir kommen auf diese Zusammenhänge noch kurz zurück.

[1] A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B. *3*, 1929, S. 247.

[2] P. Debye und I. McAulay, Physikal. Ztschr. *26*, 1925, S. 23; P. Debye Z physikal. Chem. *130*, 1927, S. 56.

Wenn in der Debyeschen Theorie des Aussalzeffektes die oben auseinandergesetzte elektrische Wirkung besonders betont wird, so hat dies nur den Sinn, daß vermutet wird, daß diese Wirkung groß ist im Verhältnis zu anderen, spezielleren Wirkungen. Diese Vermutung wurde durch die Experimente in der Hinsicht bestätigt, daß der berechnete Effekt mit dem beobachteten der Größe nach ungefähr übereinstimmt und daß weiters in jenen Fällen, in denen von der Theorie Umkehrung des Effektes verlangt wird, diese auch gefunden werden konnte[3].

Unter der Elektrolytwirkung versteht man die Wirkung, die an der Reaktion nicht beteiligte Elektrolyte auf die Geschwindigkeit einer Reaktion haben und in engstem Zusammenhang damit die Abweichungen von der strengen Gültigkeit der klassischen Theorie der chemischen Kinetik bei höherer Konzentration eines an der Reaktion beteiligten Ions[4]; bei diesem Effekt haben wir es nämlich einfach mit der Eigen-Elektrolytwirkung der Ionen des reagierenden Elektrolyten zu tun. Es ist klar, daß Reaktionen, deren Teilnehmer sich im Gleichgewicht mit anderen Ionen und Molekülen befinden, durch Elektrolyte beeinflußt werden, wenn diese das Gleichgewicht verschieben und dadurch Konzentrationsänderungen der an der Reaktion beteiligten Stoffe bewirken. Diesen sekundären Elektrolyteffekt[5] wollen wir außer acht lassen und nur den primären Effekt betrachten, der von vornherein nicht durch derartige Gleichgewichtsverschiebungen erklärt werden kann. Das hier behandelte Problem ist in letzter Zeit öfters diskutiert worden[6]. Es hat sich gezeigt, daß eine von Brönsted angegebene Formel die Experimente weitgehend wiedergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach dieser Formel proportional den Konzentrationen der reagierenden Stoffe und einem Koeffizienten h, der gegeben ist durch $h = k\frac{f_{\text{Ion}} f}{f_x}$. Darin bedeutet f_x den Aktivitätskoeffizienten eines instabilen kritischen Komplexes. Die individuellen Größen dieses Aktivitätskoeffizienten sind nicht näher angebbar, seine Wertigkeitsabhängigkeit ist gegeben durch das Gesetz von der Erhaltung der Elektroneutralität. Im Falle der hier behandelten Reaktion müssen die Koeffizienten f_{Ion} und f_x Aktivitätskoeffizienten gleichwertiger Ionen sein und ihr Quotient $\frac{f_{\text{Ion}}}{f_x} = g(\text{p})$ ist höchstens von ungefähr der gleichen Größe wie der Aktivitätskoeffizient f des Nichtelektrolyten, da er nur das Verhältnis individueller Ioneneigenschaften ausdrückt, das übrigens nicht

[3] Groß und Schwarz, Anz. Ak. Wiss. Wien *15*, 1928, S. 183.

[4] Wir meinen darunter vor allem das Ansteigen der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen bei höheren Konzentrationen einer starken Säure. (Katalysekoeffizient, E. Schreiner, Z. anorg. Chem. *116*, 1921, S. 102.) Vgl. hiezu Brönsted I. u. A. Kailan, Z. physikal. Chem. *101*, 1922, S. 77.

[5] J. N. Brönsted, Chemical Rev. *5*, 1928, S. 278.

[6] J. N. Brönsted, I, Z. physikal. Chem. *102*, 1922, S. 169; II, ibd. *115*, 1925, S. 337; N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. *108*, 1924, S. 82; J. A. Christiansen, Z. physikal. Chem. *113*, 1924, S. 35; A. Skrabal, l. c.

näher angebbar ist[7]. Abgesehen davon besteht im besonderen bei der durch Wasserstoffionen katalysierten Rohrzuckerinversion und bei der sauren Hydrolyse der Ester zum Teil Übereinstimmung[8], zum Teil weitgehende Parallelität[9] zwischen dem Aktivitätskoeffizienten des Neutralsalzes und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Wir werden im folgenden das Auftreten von vorgelagerten Gleichgewichten (eventuell von Folgereaktionen), aus denen sich erst die eigentliche Reaktion ergibt, nicht berücksichtigen; dabei soll aber keineswegs geleugnet werden, daß in speziellen Fällen derartige Komplikationen eintreten.

Vor der Behandlung des früher angegebenen Problems scheint es uns aber wichtig, einige allgemeine Bemerkungen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu machen, bei denen wir uns der Übersichtlichkeit halber auf zwei Reaktionsteilnehmer beschränken wollen. Der Ansatz der klassischen Kinetik läßt sich modellmäßig etwa so verstehen, daß eine Reaktion polymolekularer Art dann zustande kommt, wenn die reagierenden Moleküle „zusammenstoßen", d. h. in eine zur Reaktion geeignete Konfiguration kommen. Bei entsprechend gewählten Versuchsbedingungen (genügender Verdünnung, Aufrechterhaltung des thermischen Gleichgewichtes) ist dann die Zahl der „Zusammenstöße" proportional der Dichte der Reaktionsteilnehmer.

Schon daraus geht die verhältnismäßige Beschränktheit in der exakten Anwendbarkeit der rein klassischen Gesetze hervor. Der Fall liegt hier ähnlich wie bei der Anwendung der Theorie der verdünnten Lösungen, bei der es sich auch als notwendig herausgestellt hat, den Abweichungen von den idealen Gesetzen durch Einführung von Aktivitäten Rechnung zu tragen.

Es wurde nun vielfach versucht, diesen thermodynamischen Korrektionsgrößen explizite Bedeutung für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten beizulegen. Dies wird dadurch nahegelegt, daß ja umgekehrt die kinetischen Gleichungen den Fall des Gleichgewichtes mit einschließen müssen, der seinerseits durch Aktivitätskoeffizienten bestimmt ist.

Der Sachverhalt stellt sich unserer Auffassung nach folgendermaßen dar: Die Wahrscheinlichkeit eines „Zusammenstoßes", d. h. einer besonderen geometrisch-dynamischen Konfiguration der Reaktionsteilnehmer ist im allgemeinen abhängig nicht nur von deren wechselseitiger potentieller Energie, sondern auch von der Anordnung aller umgebenden Moleküle. Hiebei wird die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration so zu berechnen sein, daß wir das Potential des Reaktionsteilnehmers A auf B bestimmen unter Festhaltung dieser

[7] Das Anwendungsgebiet der Brönstedschen Formel liegt wohl hauptsächlich bei reinen Ionenreaktionen.

[8] (Brönsted, I.) s. besonders die Übereinstimmung bei Debye und McAulay, l. c., S. 28.

[9] H. S. Harned und G. Åkerlöf, Trans. Faraday Soc. 24, 1928, S. 673.

beiden Reaktionsteilnehmer und Mittelung über die Lagen aller anderen Moleküle des Systems. Dieses Potential wird aber im allgemeinen anders sein als jenes mittlere Potential, das der Reaktionsteilnehmer A an der Stelle hervorruft, an der bei der Reaktion der Teilnehmer B lokalisiert ist, wenn wir bei dieser zweiten Mittelung auch den Reaktionsteilnehmer B alle möglichen Lagen annehmen lassen. Die Gleichsetzung dieser beiden mittleren Potentiale ist berechtigt, wenn durch die Anwesenheit von B das Feld um A nur wenig geändert wird. Sie wird jedoch grundlegend falsch, wenn der Einfluß von B auf die Verteilung der anderen Moleküle von gleicher Größenordnung ist wie der Einfluß von A. Es ist also erlaubt, mit dem nach der zweiten (im allgemeinen nicht gültigen) Methode berechneten Potential in die Reaktionsgleichungen einzugehen, wenn A ein Ion ist und B ein Neutralkörper, der die Feldverteilung um A nur durch Änderung der Dielektrizitätskonstante sehr gering beeinflußt. Prinzipiell unrichtig wird nach dem oben Dargelegten die Gleichsetzung der Potentiale, wenn es sich etwa um die Reaktion von entgegengesetzt geladenen Ionenpaaren handelt, deren Annäherung den vollständigen Zusammenbruch der um jedes einzelne Ion bestehenden Ladungswolke zur Folge hat[10].

Die erwähnte Vermutung, daß die Aktivitätskoeffizienten explizite Bedeutung für die Kinetik besitzen, erweist sich nach dem Gesagten also als unzutreffend und ist höchstens in ausgezeichneten Spezialfällen richtig. Denn die Aktivitätskoeffizienten beziehen sich ihrem Wesen nach auf die zweite, oben geschilderte Art der Potentialbestimmung, nicht aber auf die erste, die, wie gezeigt, allein für die Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht kommt.

Den uns interessierenden Fall der Reaktionskinetik zwischen Ion und Neutralkörper behandeln wir nun folgendermaßen: Wir setzen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Ionen (c) und der Konzentration des Neutralkörpers (c_A) in einem bestimmten Abstand (A) vom Ion, erhalten also:

$$v = g(p)k'cc_A = gk'cc_0e^{-\frac{R^4}{A^4}} = kgccf.$$

Hierin bedeutet k' eine Konstante. Für die Konzentration c_A verwenden wir den von der Aussalzwirkung her bekannten Ausdruck: $c_A = c_0e^{-\frac{R^4}{A^4}}$,[11] wo c_0 mit der analytischen Konzentration nach (2) zusammenhängt durch $c_0 = f\bar{c}$. Die Berechtigung in

[10] Wir halten ausdem im Text Gesagten die Ableitung Christiansens für keine Lösung. Daß ein aus der Debyeschen Elektrolyttheorie folgender Ansatz prinzipiell inkorrekt sein muß, ergibt sich auch daraus, daß er die notwendige Eindeutigkeit nicht liefert. Es ist nämlich das mittlere Debyesche Potential von A auf B bei Berücksichtigung von Ionenradien im allgemeinen anders als das von B auf A.

[11] Wir verwenden hier sinngemäß die Formel der ersten Näherung.

unserem Falle für den kinetischen Effekt, die nach den beiden Methoden erhaltenen Potentiale zu vertauschen, ergibt sich aus den obigen Darlegungen. Wir erhalten hiemit also zwanglos den Zusammenhang mit dem Aktivitätskoeffizienten des Neutralkörpers.

Die Funktion $g(p)$ (von der Konzentration und den individuellen Eigenschaften der Ionen) ist ein Maß für den übrigen Einfluß der umgebenden Ionen auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Über ihre Abweichung von 1 können wir keine allgemeine Aussage machen. Aus der Parallelität zwischen Reaktionsbeschleunigung und Aussalzwirkung bei den früher geschilderten katalytischen Reaktionen können wir schließen, daß hier $g(p)$ in der Nähe der Einheit liegt. Es ist beachtenswert, daß in diesem Falle eine thermodynamische Notwendigkeit für eine Einführung von $g(p)$ nicht besteht. Hingegen würde die Einführung von $g(p)$ notwendig werden, wenn bei der Reaktion ein Ion mit anderem Ionenradius entstünde.

Wir haben einleitend erwähnt, wie weit die Debyesche Theorie der Aussalzwirkung den Experimenten gerecht wird. Da diese aber bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen durchgeführt sind und wohl auch nur bei solchen mit einiger Genauigkeit durchzuführen sind, erschien es von Wichtigkeit für die Theorie der Aussalzwirkung, zu untersuchen, ob eine Extrapolation wenigstens des rein elektrischen Effektes von höheren Konzentrationen auf hinreichende Verdünnung zulässig ist. Debye hat nämlich in seiner letzten Ableitung die Feldstärke, die ein Ion in seiner Umgebung erzeugt, als konzentrationsunabhängig, nur gegeben durch die Ladung des Ions, angesetzt. In Wirklichkeit wird sie aber mit zunehmender Ionenkonzentration durch die umgebende Ionenwolke geschwächt.

Zur Berechnung wird ein Ion herausgegriffen und die Konzentrationsabhängigkeit des aufgelösten Nichtelektrolyten von der Entfernung vom Ion nach den Prinzipien [12] der Thermodynamik bei Anwesenheit äußerer Felder bestimmt. Die Feldstärke ist gegeben durch das Potential um das herausgegriffene Ion. Dieses hat nach der Debyeschen Elektrolyttheorie [13] im Mittel den Wert

$$\psi_i = \frac{z_i \varepsilon e^{\varkappa a'_i} e^{-\varkappa r}}{(1+\varkappa a'_i) D r};$$

hierin bedeutet $\varkappa$ die charakteristische Länge der Debyeschen Elektrolyttheorie, gegeben durch

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \Sigma p_i z_i^2,$$

[12] Siehe z. B. Ph. Kohnstamm, Thermostatik, Leipzig 1927 ff, S. 283. Der dort nicht näher behandelte Fall, daß die Mischungsenergie vom äußeren Feld abhängt, tritt bei der Vermischung im elektrischen oder magnetischen Feld im allgemeinen ein.

[13] P. Debye und E. Hückel, Physikal. Ztschr. *24*, 1923, S. 185.

wobei z_i die Wertigkeit des i-ten Ions bedeutet, p_i die Zahl der Ionen von der Sorte i im cm^3, D die Dielektrizitätskonstante der Lösung, ε die Elementarladung und k die Boltzmannsche Konstante. Der Ionenradius a' soll ein angenähertes Maß für den Einfluß darstellen, den die individuellen Eigenschaften der Ionen bei höheren Konzentrationen auf die Ausbildung der Ionenwolke haben. Die durch das äußere Feld [14] bedingte Energie in Volumelement $d\tau$ ist dann gegeben durch:

$$dE = \frac{z_i^2 \varepsilon^2 (1+\varkappa r)^2 e^{2\varkappa (a'_i - r)}}{8\pi r^4 D (1+\varkappa a'_i)^2} d\tau, \; d\tau = v_0 d n_0 + v_1 d n_1. \tag{5}$$

Hierin sind n_0 und n_1 die Molzahlen des Lösungsmittels (0) und des aufgelösten Nichtelektrolyten (1), v_0 und v_1 die entsprechenden molaren Volumina, die wir im folgenden als unabhängig von Konzentration und Druck ansehen. Das totale, molare thermodynamische Potential jeder Substanz darf sich mit der Entfernung vom Ion nicht ändern, d. h. es muß gelten:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \mu'_0 + e_0 = \mu_0^0 \\ \mu_1 &= \mu'_1 + e_1 = \mu_1^0 \end{aligned} \qquad \left(\frac{d\mu_0}{dr}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{d\mu_1}{dr}\right)_{T, n_i} = 0; \tag{6}$$

dabei bedeuten μ'_0 und μ'_1 die molaren thermodynamischen Potentiale bei den entsprechenden Konzentrationen und μ^0 sind die μ an Stellen verschwindenden Feldes, e_0 und e_1 sind die durch das äußere Feld bedingten molaren Energien der beiden Substanzen, definiert durch:

$$de_0 = \left(\frac{\partial dE}{\partial n_0}\right)_{n_1}, \; de_1 = \left(\frac{\partial dE}{\partial n_1}\right)_{n_0}. \tag{7}$$

Aus (6) folgt:

$$\frac{d\mu_0}{dr} = \left(\frac{\partial \mu'_0}{\partial x} + \frac{\partial e_0}{\partial x}\right)\frac{dx}{dr} + v_0 \frac{dp}{dr} = 0$$

$$\frac{d\mu_1}{dr} = \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial x} + \frac{\partial e_1}{\partial x}\right)\frac{dx}{dr} + v_1 \frac{dp}{dr} = 0$$

und hieraus:

$$v_1 \frac{\partial \mu'_0}{\partial x} - v_0 \frac{\partial \mu'_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial e_0}{\partial x} - v_0 \frac{\partial e_1}{\partial x} = 0$$

$$v_1 \mu'_0 - v_0 \mu'_1 + v_1 e_0 - v_0 e_1 = \text{const} = v_1 \mu_0^0 - v_2 \mu_1^0.$$

Ist die Lösung verdünnt in bezug auf den Nichtelektrolyten, so ist die Änderung des thermodynamischen Potentials der Lösung durch die Konzentrationsänderung klein von höherer Ordnung und wir erhalten:

$$v_0 RT \log \frac{x}{x_0} = v_1 e_0 - v_0 e_1. \tag{8}$$

Darin bedeutet x_0 den Molenbruch des aufgelösten Nichtelektrolyten an einer Stelle verschwindender Feldstärke, er ist gleich

---

[14] Dabei vertauschen wir die Mittelwerte $\overline{\frac{\partial \psi}{\partial r}}^2$ und $\overline{\left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)^2}$. Der hiedurch bedingte Fehler ist klein, solange die Beeinflussung durch die Ionenwolke nur eine Korrektur bedeutet.

der Aktivität, die er in einer Lösung hätte, in der abgesehen von den elektrischen Kräften der Ionen die gleichen Attraktionskräfte wirken. Für $v_1 e_0 - v_0 e_1$ erhalten wir, wenn wir von der Abhängigkeit von $\varkappa$ von der Dielektrizitätskonstante und vom Volumen absehen, d. h. die durch den aufgelösten Nichtelektrolyten bedingte Änderung in der Dicke der Ionenwolke vernachlässigen und $\varkappa$ n u r als einen von der Konzentration des Salzes abhängigen äußeren Parameter behandeln, aus (5) und (7)

$$v_1 e_0 - v_0 e_1 = \frac{z_i^2 \varepsilon^2 v^2 \varphi_i^2}{8\pi D^2 r^4} \cdot \frac{dD}{dx}, \quad \varphi_i = \frac{(1+\varkappa r)}{(1+\varkappa a'_i)} e^{-\varkappa (r - a_i)}.$$

Wir gehen unter den üblichen Vernachlässigungen zu Volumskonzentrationen (c) über, setzen für die Dielektrizitätskonstante $D = D_0 \ (1 - a\, c)$ und erhalten:

$$c = c_0 \, e^{-\frac{R^4}{r^4} \varphi^2}, \quad R^4 = \alpha \frac{z_i^2 \varepsilon^2 D_0}{8\pi R T D^2}.$$

Wir haben früher gesehen, daß x_0 die Aktivität des aufgelösten Nichtelektrolyten ist, wenn die Lösung, abgesehen von der rein elektrischen Wechselwirkung, ideal ist; entsprechend ist $c_0 = f\bar{c}$... (2). Zu bestimmen ist nur mehr die Konzentration c_0. Die Volumseinheit können wir nun einteilen in Räume (τ) für jedes Ion, wobei die Größe eines Raumes gegeben ist durch die Zahl aller Ionen Σp_i. Dann erhalten wir, daß c_0 gegeben ist durch:

$$c = c_0 \Sigma p_i \int_\tau e^{-\frac{R^4}{r^4} \varphi^2} d\tau = c_0 \left[1 - 4\pi \Sigma p_i \int_{a_i}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4} \varphi} \right) r^2 dr \right],$$

wobei wir das zweite Integral bis unendlich erstrecken können. Der Aktivitätskoeffizient ist also gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{1}{f} = 1 - 4\pi \Sigma p_i \int_{a_i}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4} \frac{(1+\varkappa r)^2}{(1+\varkappa a')^2} e^{-2\varkappa (r - a')}} \right) r^2 dr = 1 - 4\pi R^3 \Sigma p_i I_i.$$

Das darin auftretende Integral I_i geht für $\varkappa = 0$ über in

$$\frac{1}{R^3} \int_a^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4}} \right) r^2 dr = \int_{\frac{a}{R}}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{1}{\varrho^4}} \right) \varrho^2 d\varrho = I'$$

für das D e b y e Reihenentwicklungen angegeben hat. Es ist:

$$I'_1\left(\frac{a}{R}\right) = 1{\cdot}21 - \frac{1}{3}\left(\frac{a}{R}\right)^3 + \left(\frac{a}{R}\right)^3 e^{-\left(\frac{R}{a}\right)^4} \left[\frac{1}{4}\left(\frac{a}{R}\right)^4 - \frac{7}{4^2}\left(\frac{a}{R}\right)^8 + \cdot \right.$$

gültig für kleines $\frac{a}{R}$ und

$$I'_2\left(\frac{a}{R}\right) = \frac{R}{a}\left[1 - \frac{1}{2!\,5}\left(\frac{R}{a}\right)^4 + \ldots \right]$$

gültig für großes $\frac{a}{R}$. Zur Auswertung unseres Integrals gehen wir nach dem Verhältnis $\frac{a}{R}$ verschieden vor. Ist erstens $a > R$, so kann man die Basis-e-Potenz entwickeln und erhält, wenn die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen wird, — die Glieder, die den Integrallogarithmus enthalten, fallen dann durch partielle Integration gerade weg —

$$I_3(a) = \frac{R}{a} \frac{e^{2\varkappa(a'-a)}}{(1+\varkappa a')^2} \left(1 + \frac{\varkappa a}{2}\right).$$

Setzen wir für diesen Fall großer Ionenradien $a' = a$, so stellt $\frac{1+\frac{\varkappa a}{2}}{(1+\varkappa a)^2}$ den Faktor dar, den die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung zur Aussalzwirkung liefert. Um ihn numerisch zu diskutieren, setzen wir einen mittleren Wert für a ein ($a = 3 \cdot 10^{-8}$) und bekommen eine Schwächung von etwa 30% in 0·1 normaler Lösung eines einwertigen binären Elektrolyten.

Ist zweitens $a < R$, so teilen wir das Integrationsintervall bei $b = \beta R$, wobei $\beta > 1$ (z. B. $\beta = \frac{5}{4}$) gewählt wird. Dann wird

$$I = \frac{1}{R^3}\int_a^b \left(1 - e^{-\frac{R^4\varphi^2}{r^4}}\right) r^2\,dr + \frac{1}{R^3}\int_b^\infty \left(1 - e^{-\frac{R^4\varphi^2}{r^4}}\right) r^2\,dr = I_4 + I_3(b).$$

Für das Integral $I_3(b)$ haben wir oben eine Näherung gefunden; zur Auswertung von I_4 entwickeln wir nach Potenzen von $\varkappa$ und erhalten:

$$I_4 = \frac{1}{R^3}\int_a^b \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4}}\right) r^2\,dr - \varkappa^2 R \int_a^b \frac{1}{r^2} e^{-\frac{R^4}{r^4}} (r^2 - a'^2)\,dr$$

gültig für kleine $\varkappa\, b$. Im zweiten der auftretenden Integrale setzen wir (der hiedurch bedingte Fehler ist ganz belanglos) die untere Grenze gleich 0, gehen zur Variabeln $\rho = \frac{r}{R}$ über und erhalten, wenn wir das erste Integral durch die beiden Debyeschen, durch die es ausgedrückt werden kann, ersetzen

$$I_4 = I'_1\left(\frac{a}{R}\right) - I'_2(\beta) - \varkappa^2 R^2 \left[\int_0^\beta e^{-\frac{1}{\rho^4}}\,d\rho - \frac{a'^2}{R^2}\int_0^\beta \frac{1}{\rho^2} e^{-\frac{1}{\rho^4}}\,d\rho\right].$$

Die mit $\varkappa^2 R^2$ multiplizierten Integrale ergeben nacheinander

$$I_5 = \int_0^1 e^{-\frac{1}{\rho^4}}\,d\rho + \int_1^\beta e^{-\frac{1}{\rho^4}}\,d\rho = -1 \cdot 22_6 + \beta + \frac{1}{3\beta^3} - \frac{1}{2!7\beta^7} + \ldots$$

wobei wir den Wert von 0 bis 1 durch numerische Integration erhielten, und

$$I_6 = -\int_{\varrho=o}^{\varrho=\beta} e^{-\frac{1}{\varrho^4}} d\left(\frac{1}{\varrho}\right) = \Pi\left(\frac{1}{4}\right) - \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{5\beta^5} + \frac{1}{2!\,9\beta^9} - \cdots\right),$$

wenn $\Pi\left(\frac{1}{4}\right) = 0{\cdot}906$ die Gaußsche Funktion von $^1/_4$ bedeutet. Zusammengefaßt erhält man für diesen Fall starker Aussalzwirkung

$$I = 1{\cdot}21 - \frac{1}{3}\left(\frac{a}{R}\right)^3 - \frac{3}{2}\varkappa R + \varkappa^2 R^2\left[1{\cdot}23 - \frac{1}{3\beta^3} + \frac{a'^2}{R^2}\left(0{\cdot}91 + \frac{1}{5\beta^5}\right)\right].$$

Um den Einfluß abzuschätzen setzen wir auch hier mittlere Zahlenwerte ein ($a' = 3{\cdot}10^{-8}$, $R = 3{\cdot}10^{-8}$) und bekommen eine Korrektur von etwa 20% in einer 0·1 normalen Lösung eines binären einwertigen Elektrolyten für den Grenzfall $a = 0$. Die Korrekturen sind also in beiden Fällen, wenn es gestattet ist, die Formeln der Debyeschen Elektrolyttheorie bis zu so hohen Konzentrationen zu verwenden, durchaus merklich. Daß die Schwächung des Aussalzeffektes auch wirklich eintritt, geht aus den erwähnten Versuchen hervor, bei denen die erwartete Umkehrung des Aussalzeffektes auf ein Mol bezogen mit steigender Konzentration des Salzes abnimmt.

Zusammenfassung:

Es wird gezeigt, daß ein expliziter Zusammenhang zwischen Aktivitätskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen nicht zu erwarten ist. Das Auftreten des Aktivitätskoeffizienten des Neutralkörpers bei der Reaktion zwischen einem Ion und einem Nichtelektrolyten wird modellmäßig verlangt. Es wird gezeigt, daß die gegenseitige Beeinflussung der Ionen eine merkliche Schwächung des elektrischen Aussalzeffektes hervorruft.

Die Konstitution des Pseudo-Baptisins

Von

Ernst Späth, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch., und Oskar Schmidt

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Allgemeines.

Mit den glukosidischen Bestandteilen der Baptisia tinctoria, die seit langem als Medizinalpflanze verwendet wird, hat sich namentlich K. Gorter[1] in mehreren Abhandlungen beschäftigt. Er fand in diesem Pflanzenmaterial neben dem Alkaloïd Cytisin die Glukoside Baptisin und Baptin. Das in größeren Mengen vorhandene Baptisin wurde von diesem Autor genauer untersucht. Er ermittelte die Bruttoformel dieses Glukosids zu $C_{26}H_{32}O_{14}$, bestimmte $[\alpha]_D = -61^0\ 40'$ und stellte fest, daß es bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure Rhamnose und Baptigenin liefert. Das Baptigenin, $C_{14}H_{12}O_6$, gab beim Kochen mit Natronlauge Ameisensäure und Baptigenetin, dem die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ zugesprochen wurde. Trotz vieler Versuche war Gorter nicht imstande, sich einen Einblick in die Konstitution dieser Verbindungen zu verschaffen.

Bei der Verarbeitung des Baptisin-Merck, das nach den Angaben dieser Firma einen teilweise gereinigten Extrakt der Baptisiawurzel vorstellt, erhielt K. Gorter ein vom Baptisin verschiedenes Glukosid, das dieser Forscher Pseudo-Baptisin benannte.

Wir haben das Pseudo-Baptisin, das uns durch das Mercksche Präparat zur Verfügung stand, einer näheren Bearbeitung unterzogen. Da aber unsere Ergebnisse von den Angaben Gorters in vieler Hinsicht abweichen, stellen wir im folgenden zunächst unsere Resultate ohne Bezugnahme auf die Arbeiten Gorters dar und gehen erst am Schluß auf die Besprechung der Untersuchungen dieses Autors ein.

Durch Auskochen des rohen Baptisins der Firma Merck mit Wasser und Kristallisierenlassen der abgekühlten Lösung konnte das Pseudo-Baptisin leicht von den Begleitstoffen getrennt und rein dargestellt werden. Die bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknete Substanz besaß die Bruttoformel $C_{28}H_{30}O_{14} \cdot 3\,H_2O$. Bei 120° wird das Glukosid wasserfrei und ist dann anscheinend amorph. Bei 140° sintert die Verbindung und schmilzt bei 148 bis 150°. Erhitzt man weiter, so wird die Schmelze bei etwa 180 bis

[1] Arch. d. Pharm. 235, 1897, S. 301, 494; 244, 1906, S. 401; 245, 1907, S. 561.

210° kristallinisch und schmilzt wieder bei 245—247°. Noch besser kann man diesen Vorgang im Vakuumröhrchen beobachten. Die erste Schmelze bleibt hiebei ziemlich hell, erstarrt dann zu fast farblosen Kristallen, die bei 249—251° zu einer nur wenig farbigen Schmelze zusammenfließen. Die bei 120° getrocknete Substanz gibt beim ersten Schmelzvorgang kein Wasser mehr ab und wird hiebei auch nicht zersetzt, da die erstarrte Schmelze beim Umlösen aus Wasser wieder das ursprüngliche Glukosid liefert. Das Pseudo-Baptisin ist linksdrehend und hat in methylalkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -98{\cdot}1°$. Das Pseudo-Baptisin zeigt eine Reihe charakteristischer Farbenreaktionen.

Einen Einblick in den Aufbau des Pseudo-Baptisins gab die Spaltung dieses Glukosids durch verdünnte Säuren.

Beim mehrstündigen Erhitzen des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure entstand das Aglukon Pseudo-Baptigenin, *d*-Glukose und Rhamnose. Die Anwesenheit der *d*-Glukose konnte durch die Bildung des Glukoseosazons wahrscheinlich gemacht werden. Einen strengeren Beweis für diese Annahme gab die Bildung des *d*-Glukose-*p*-nitrophenylhydrazons, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Aus dem Gemisch der beiden Zucker wurde die Glukose durch Vergärung weggeschafft und die zurückbleibende Pentose durch die Darstellung des *p*-Tolylhydrazons als Rhamnose erkannt. Daß das Glukosid bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure eine Molekel Pseudo-Baptigenin und je eine Molekel *d*-Glukose und Rhamnose liefert, wurde nicht allein durch die Elementaranalyse erwiesen, sondern auch durch eine annähernd quantitative Bestimmung der Spaltstücke festgelegt. Das Aglukon wurde als schwer lösliche Verbindung direkt gewogen, die Glukose wurde durch Vergärung im Lohnsteinschen Apparat und die Rhamnose nach der Phlorogluzinmethode von Krüger-Tollens-Kröber bestimmt.

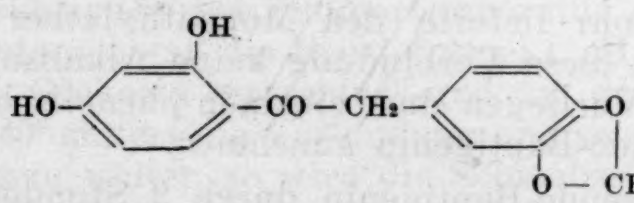
Das Pseudo-Baptigenin schmolz bei 296—298°, war im Hochvakuum sublimierbar und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Es besaß die Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_5$. Es löste sich in verdünnter Kalilauge auf und wurde aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Damit war der phenolische Charakter dieser Verbindung wahrscheinlich gemacht. Aus der alkalischen Lösung wurde durch überschüssige Lauge ein Alkalisalz ausgefällt. Durch Azetylierung wurde eine Monoazetylverbindung vom Schmelzpunkt 173° erhalten. Einwirkung von Diazoäthan oder Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl im Rohr lieferte den Monoäthyläther des Pseudo-Baptigenins. Da diese Verbindung keine Alkalisalze mehr gab, durfte man das Vorliegen einer einzigen phenolischen Hydroxylgruppe im Pseudo-Baptigenin annehmen.

Als wir Pseudo-Baptigenin durch 2 Stunden mit 5%iger Natronlauge kochten, entstand je ein Molekel Ameisensäure und

Pseudo-Baptigenetin. Die Bildung der Ameisensäure wurde durch die Reduktion derselben zu Formaldehyd und durch weitere Umwandlung in das Formaldehyd-Dimedon-Kondensationsprodukt verläßlich bewiesen. Das Pseudo-Baptigenetin war eine gut kristallisierende, bei 151° schmelzende Verbindung, die eine charakteristische Rotfärbung mit Eisenchlorid zeigte. Sie besaß die Formel $C_{15}H_{12}O_5$. Das Pseudo-Baptigenetin enthielt zwei phenolische Hydroxylgruppen und eine Karbonylgruppe. Einwirkung von Diazomethan gab leicht einen Monomethyl-, schwerer den Dimethyläther. Spaltete man den Äthyläther des Pseudo-Baptigenins durch alkoholische Lauge, so entstand ein Monoäthyläther des Pseudo-Baptigenetins, der auch durch Äthylierung des Pseudo-Baptigenetins mittels Diazoäthans erhalten werden konnte. Bei der Alkylierung des Pseudo-Baptigenetins trat also die zuerst eintretende Alkylgruppe an die Stelle, die bereits im Pseudo-Baptigenin als freie phenolische Hydroxylgruppe vorlag. Die zweite phenolische Hydroxylgruppe des Pseudo-Baptigenetins war durch eine benachbarte Karbonylgruppe in der Alkylierung teilweise gehemmt. Die Anwesenheit einer Karbonylgruppe wurde durch die Bildung des Pseudo-Baptigenetin-oxims bewiesen.

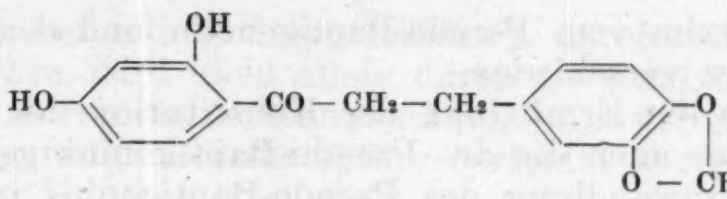
Die Aufklärung der Konstitution des Pseudo-Baptigenetins wurde durch das Ergebnis der Nitrierung und der Oxydation dieses Stoffes wesentlich gefördert.

Eine vorsichtig durchgeführte Einwirkung von Salpetersäure auf Pseudo-Baptigenetin gab Styphninsäure, die nach erfolgter Hochvakuumsublimation vollkommen rein vorlag. Der Vergleich dieser Verbindung mit Styphninsäure aus Resorzin bewies die angenommene Identität. Oxydation des Pseudo-Baptigenetins mit Kaliumpermanganat lieferte eine Säure von der Formel $C_8H_6O_4$, die als Piperonylsäure erkannt werden konnte. Seitdem Rudolf Wegscheider[2] die Umwandlung des Protokatechualdehyds in das Piperonal vorgenommen hat, besteht über die Konstitution dieser Säure kein Zweifel. Nitrierung und Oxydation des Pseudo-Baptigenetins beweisen, daß in dieser Verbindung zwei Benzolkomplexe, u. zw. ein Resorzyl- und Piperonylrest vorhanden sind. Es war naheliegend, anzunehmen, daß die beiden Kerne durch eine karbonylhaltige Kette miteinander verbunden sind. In Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse und der Analysenresultate konnte man vermuten, daß eine der beiden folgenden Formeln für das Pseudo-Baptigenetin in Betracht kam:



(I)

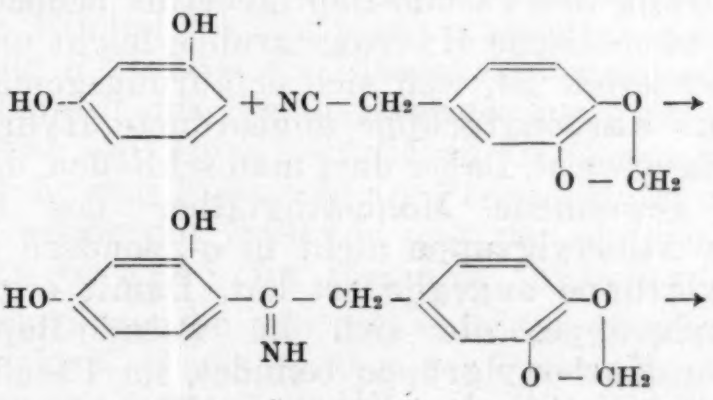
[2] Monatsh. Chem. *14*, 1893, S. 388, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *102*, 1893, S. 388.



(II)

Für die Formel I sprachen vor allem die Analysenzahlen, während die Formel II wegen der möglichen Beziehung des Pseudo-Baptigenetins zu den Flavanonen eine gewisse Berechtigung besaß. Übrigens war bei beiden Formeln über die Stellung der Karbonylgruppe nichts Verläßliches auszusagen.

Eine Klärung unter den Vermutungen, welche durch die Ergebnisse des Abbaues des Pseudo-Baptigenetins ausgelöst worden waren, bewirkte die Synthese der beiden Verbindungen I und II. Dieselbe erfolgte nach der im Prinzip von K. Hoesch[3] angegebenen sehr brauchbaren Methode. Wir ließen auf eine ätherische Lösung von Resorzin und Piperonylzyanid (für II Homopiperonylzyanid) bei Anwesenheit von Zinkchlorid Chlorwasserstoff einwirken und verkochten die von den Ausgangsmaterialien getrennten sauren Lösungen. Beide Ketone wurden auf diesem Wege recht glatt erhalten. Die Synthese der Verbindung I verlief nach dem folgenden Schema:



(I)

Das für diese Synthese verwendete Piperonylzyanid war durch Umsetzung des leicht zugänglichen Piperonylchlorids mit Zyankalium in wässerig-methylalkoholischer Lösung nicht gut darstellbar, weil bei dieser Reaktion in der Hauptsache der Methyläther des Piperonylalkohols und nur untergeordnet das erwartete Zyanid auftrat. Wir kamen aber dadurch zu einem brauchbaren Ergebnis, indem wir Piperonylchlorid mit reinem Zyankali in azetonischer Lösung bei höherer Temperatur umsetzten.

Das synthetisch erhaltene Keton I schmolz ebenso wie das Pseudo-Baptigenetin bei 151°, auch der Schmelzpunkt des Gemisches beider Stoffe lag bei derselben Temperatur. Ganz analog verhielten sich die bei 207° schmelzenden Oxime beider Verbindungen. Man konnte daher nicht zweifeln, daß dem Pseudo-Baptigenetin die Konstitution I zukam. Das Keton II war ebenso

[3] Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1131.

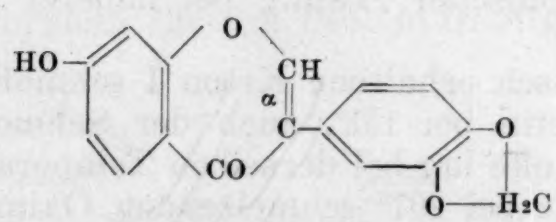
wie sein Oxim vom Pseudo-Baptigenetin und dem Oxim dieser Verbindung verschieden.

Durch die Ermittlung der Konstitution des Pseudo-Baptigenetins war auch die des Pseudo-Baptigenins gegeben.

Die Umwandlung des Pseudo-Baptigenins in das Pseudo-Baptigenetin verlief nach der folgenden Reaktion:

$$C_{16}H_{10}O_5 + 2\,H_2O = C_{15}H_{12}O_5 + HCOOH.$$

Der Ablauf dieser Reaktion wurde durch die Analysenergebnisse, die Synthese des Pseudo-Baptigenetins und die Bestimmung der Ameisensäure bewiesen. Wie durch die Alkylierung und Azetylierung festgelegt wurde, enthält das Pseudo-Baptigenin eine phenolische Hydroxylgruppe. Man kann sicher annehmen, daß dieselbe im Resorzinkern des Pseudo-Baptigenetins in *p*-Stellung zur Karbonylgruppe steht und nicht in *o*-Stellung, was die zweite Möglichkeit vorstellen würde. Spaltet man nämlich den Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenins mit Alkali, so tritt unter normaler Abspaltung von Ameisensäure die Bildung eines Monoäthyläthers des Pseudo-Baptigenetins ein. Diese Verbindung konnte auch aus Pseudo-Baptigenetin durch Behandeln mit Diazoäthan erhalten werden. Analog wie bei der Alkylierung anderer aromatischer Oxyketone kann bei der Methylierung des Pseudo-Baptigenetins beobachtet werden, daß die eine phenolische Hydroxylgruppe leicht und die andere schwer methylierbar ist, weil sich erfahrungsgemäß das in der *o*-Stellung zur Karbonylgruppe angeordnete Hydroxyl weniger reaktionsfähig erweist. Daher darf man schließen, daß der mittels Diazoäthan gewonnene Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenetins die Äthoxylgruppe nicht in *o*-, sondern in *p*-Stellung zur Karbonylgruppe angegliedert hat. Damit ergibt sich, daß die Hydroxylgruppe, die sich im Pseudo-Baptigenetin in *o*-Stellung zur Karbonylgruppe befindet, im Pseudo-Baptigenin nicht als solche, sondern in irgendeiner Weise maskiert auftritt. Da der Rest CH, der bei der alkalischen Spaltung des Aglukons als Ameisensäure abgespalten wird, an die aromatischen Kerne des Pseudo-Baptigenins keinesfalls durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung angefügt sein kann, ist es klar, daß derselbe eine Brücke zwischen dem *o*-ständigen Sauerstoff und dem der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatom bildet, daß also dem Pseudo-Baptigenin die folgende Konstitutionsformel zukommt:

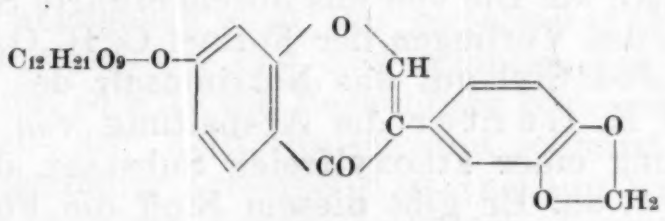


Diese Formel erklärt in bester Weise den Verlauf der alkalischen Spaltung. Der Pyronring wird geöffnet, Ameisensäure abgespalten und Pseudo-Baptigenetin gebildet. Die Möglichkeit,

daß die bei *a* befindliche Doppelbindung durch eine einfache zu ersetzen wäre, wird nicht allein durch die Analysenresultate, sondern auch durch die vorläufigen Ergebnisse der Synthese des Pseudo-Baptigenins, über die später berichtet werden soll, ausgeschaltet.

Über die Konstitution des Pseudo-Baptisins läßt sich das Folgende sagen: Die phenolische Hydroxylgruppe des Pseudo-Baptigenins ist die Verknüpfungsstelle des Aglukons mit den Zuckermolekeln. Die ermittelten Zuckerarten, *d*-Glukose und Rhamnose, müssen als Disaccharid verbunden vorliegen. Die Stellen der Verknüpfung dieser Zucker untereinander und die des einen Zuckers mit dem Aglukon können erst bei bedeutendem Materialaufwand bestimmt werden.

Als Ergebnis dieser Arbeit liegt die folgende Formel des Pseudo-Baptisins vor:



An der Konstitution des Pseudo-Baptisins sind zwei Dinge von Interesse. Einmal das Vorliegen eines Glukosids, in welchem Rhamnose und *d*-Glukose als Disaccharid vorhanden sind, und ferner die Struktur des Pseudo-Baptigenins. In diesem Aglukon liegt der seltene Fall eines natürlichen Isoflavons vor. Während nämlich Flavone und Flavonole als Pflanzenstoffe ungemein verbreitet sind, wurde ein Isoflavon erst vor einigen Jahren von Horace Finnemore[4] im Prunetin entdeckt.

Vergleichen wir die von uns erzielten Ergebnisse mit den Angaben, welche K. Gorter über das Pseudo-Baptisin gemacht hat, so müssen wir feststellen, daß seine Resultate in ihren wichtigsten Auswirkungen fehlerhaft sind.

Zunächst wollen wir an einer Reihe von Eigenschaften konstatieren, daß das von ihm untersuchte Pseudo-Baptisin mit unserem Glukosid identisch ist. Die Verbrennungswerte, die Gorter für das Pseudo-Baptisin fand, weichen von unseren Angaben nicht allzu weit ab. Gorter ermittelte für das wasserfreie kristallisierte Pseudo-Baptisin den Schmelzpunkt 247—249°, was mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Als Drehwert des Pseudo-Baptisins bestimmte Gorter $[\alpha]_D = -100°40'$, während wir $[\alpha]_D^{14} = -98{\cdot}1°$ fanden. Beim Spalten des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure bekam Gorter das bei 298° schmelzende Pseudo-Baptigenin, während wir den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 296—298° feststellen konnten. Die Azetylverbindung des Aglukons schmilzt in Übereinstimmung mit Gorter bei 173°. Durch alkalische Spaltung des Pseudo-Baptigenins entsteht das

[4] Pharm. Journ. (4), *31*, 1910, S. 604.

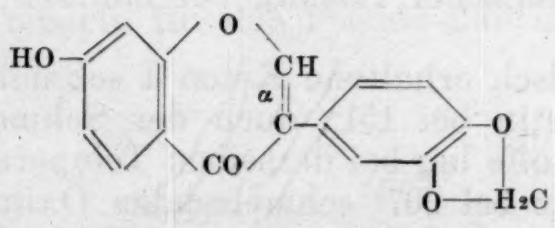
wie sein Oxim vom Pseudo-Baptigenetin und dem Oxim dieser Verbindung verschieden.

Durch die Ermittlung der Konstitution des Pseudo-Baptigenetins war auch die des Pseudo-Baptigenins gegeben.

Die Umwandlung des Pseudo-Baptigenins in das Pseudo-Baptigenetin verlief nach der folgenden Reaktion:

$$C_{16}H_{10}O_5 + 2\,H_2O = C_{15}H_{12}O_5 + HCOOH.$$

Der Ablauf dieser Reaktion wurde durch die Analysenergebnisse, die Synthese des Pseudo-Baptigenetins und die Bestimmung der Ameisensäure bewiesen. Wie durch die Alkylierung und Azetylierung festgelegt wurde, enthält das Pseudo-Baptigenin eine phenolische Hydroxylgruppe. Man kann sicher annehmen, daß dieselbe im Resorzinkern des Pseudo-Baptigenetins in *p*-Stellung zur Karbonylgruppe steht und nicht in *o*-Stellung, was die zweite Möglichkeit vorstellen würde. Spaltet man nämlich den Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenins mit Alkali, so tritt unter normaler Abspaltung von Ameisensäure die Bildung eines Monoäthyläthers des Pseudo-Baptigenetins ein. Diese Verbindung konnte auch aus Pseudo-Baptigenetin durch Behandeln mit Diazoäthan erhalten werden. Analog wie bei der Alkylierung anderer aromatischer Oxyketone kann bei der Methylierung des Pseudo-Baptigenetins beobachtet werden, daß die eine phenolische Hydroxylgruppe leicht und die andere schwer methylierbar ist, weil sich erfahrungsgemäß das in der *o*-Stellung zur Karbonylgruppe angeordnete Hydroxyl weniger reaktionsfähig erweist. Daher darf man schließen, daß der mittels Diazoäthan gewonnene Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenetins die Äthoxylgruppe nicht in *o*-, sondern in *p*-Stellung zur Karbonylgruppe angegliedert hat. Damit ergibt sich, daß die Hydroxylgruppe, die sich im Pseudo-Baptigenetin in *o*-Stellung zur Karbonylgruppe befindet, im Pseudo-Baptigenin nicht als solche, sondern in irgendeiner Weise maskiert auftritt. Da der Rest CH, der bei der alkalischen Spaltung des Aglukons als Ameisensäure abgespalten wird, an die aromatischen Kerne des Pseudo-Baptigenins keinesfalls durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung angefügt sein kann, ist es klar, daß derselbe eine Brücke zwischen dem *o*-ständigen Sauerstoff und dem der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatom bildet, daß also dem Pseudo-Baptigenin die folgende Konstitutionsformel zukommt:

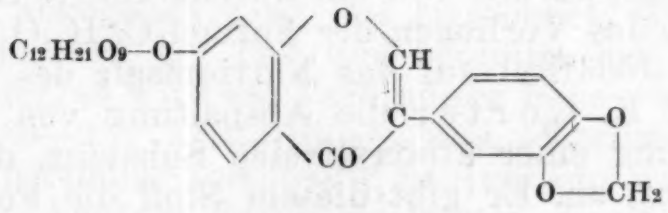


Diese Formel erklärt in bester Weise den Verlauf der alkalischen Spaltung. Der Pyronring wird geöffnet, Ameisensäure abgespalten und Pseudo-Baptigenetin gebildet. Die Möglichkeit,

daß die bei *a* befindliche Doppelbindung durch eine einfache zu ersetzen wäre, wird nicht allein durch die Analysenresultate, sondern auch durch die vorläufigen Ergebnisse der Synthese des Pseudo-Baptigenins, über die später berichtet werden soll, ausgeschaltet.

Über die Konstitution des Pseudo-Baptisins läßt sich das Folgende sagen: Die phenolische Hydroxylgruppe des Pseudo-Baptigenins ist die Verknüpfungsstelle des Aglukons mit den Zuckermolekeln. Die ermittelten Zuckerarten, *d*-Glukose und Rhamnose, müssen als Disaccharid verbunden vorliegen. Die Stellen der Verknüpfung dieser Zucker untereinander und die des einen Zuckers mit dem Aglukon können erst bei bedeutendem Materialaufwand bestimmt werden.

Als Ergebnis dieser Arbeit liegt die folgende Formel des Pseudo-Baptisins vor:



An der Konstitution des Pseudo-Baptisins sind zwei Dinge von Interesse. Einmal das Vorliegen eines Glukosids, in welchem Rhamnose und *d*-Glukose als Disaccharid vorhanden sind, und ferner die Struktur des Pseudo-Baptigenins. In diesem Aglukon liegt der seltene Fall eines natürlichen Isoflavons vor. Während nämlich Flavone und Flavonole als Pflanzenstoffe ungemein verbreitet sind, wurde ein Isoflavon erst vor einigen Jahren von Horace Finnemore[4] im Prunetin entdeckt.

Vergleichen wir die von uns erzielten Ergebnisse mit den Angaben, welche K. Gorter über das Pseudo-Baptisin gemacht hat, so müssen wir feststellen, daß seine Resultate in ihren wichtigsten Auswirkungen fehlerhaft sind.

Zunächst wollen wir an einer Reihe von Eigenschaften konstatieren, daß das von ihm untersuchte Pseudo-Baptisin mit unserem Glukosid identisch ist. Die Verbrennungswerte, die Gorter für das Pseudo-Baptisin fand, weichen von unseren Angaben nicht allzu weit ab. Gorter ermittelte für das wasserfreie kristallisierte Pseudo-Baptisin den Schmelzpunkt 247—249°, was mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Als Drehwert des Pseudo-Baptisins bestimmte Gorter $[\alpha]_D = -100°40'$, während wir $[\alpha]_D^{14} = -98{\cdot}1°$ fanden. Beim Spalten des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure bekam Gorter das bei 298° schmelzende Pseudo-Baptigenin, während wir den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 296—298° feststellen konnten. Die Azetylverbindung des Aglukons schmilzt in Übereinstimmung mit Gorter bei 173°. Durch alkalische Spaltung des Pseudo-Baptigenins entsteht das

[4] Pharm. Journ. (4), *31*, 1910, S. 604.

bei 151° schmelzende Pseudo-Baptigenetin, für das Gorter den Schmelzpunkt 148° bestimmte. Sowohl Gorter als auch wir gewannen das Pseudo-Baptisin aus dem Baptisin-Merck. Die Farbenreaktionen, die Gorter für das Pseudo-Baptisin angab, konnten wir bestätigen.

Über die Konstitution des Pseudo-Baptisins hat Gorter kein wesentliches Ergebnis erlangt. Von einiger Wichtigkeit ist sein Befund, daß bei der Spaltung des Glukosids *d*-Glukose und Rhamnose entstehen. Da er aber einen strengen Nachweis dieser Zuckerarten versäumte, ist sein Ergebnis nur zufällig richtig. Die Formeln Gorters sind in den meisten Fällen fehlerhaft. Für die Bruttoformel des Pseudo-Baptisins fand er $C_{27}H_{30}O_{19}$, während wir $C_{28}H_{30}O_{14}$ bestimmten. Für das Pseudo-Baptigenin stellte er die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ auf, während wir zur Formel $C_{16}H_{10}O_5$ kamen. Das Pseudo-Baptigenetin sah er als eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ an. Die von uns durchgeführte Synthese dieses Stoffes bewies das Vorliegen der Formel $C_{15}H_{12}O_5$. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Pseudo-Baptigenins nimmt K. Gorter die Abspaltung von Ameisensäure und die Bildung einer äthoxylfreien Substanz, die er Pseudo-Baptigin nennt, an. Er gibt diesem Stoff die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ und glaubt, daß er bei der alkalischen Spaltung den Methyläther des Pseudo-Baptigenetins liefert. Diese Ergebnisse und die ausführlichen Spekulationen, die Gorter über diese Umsetzungen, Arch. Pharmaz. *245*, 1907, S. 561, anstellt, sind durchaus unrichtig. Pseudo-Baptigenin-natrium gibt mit Jodäthyl den Mono-äthyläther dieses Stoffes von der Formel $C_{18}H_{14}O_5$, der auch aus Pseudo-Baptigenin und Diazoäthan gebildet wird. Bei der Spaltung dieses Äthers mit Alkalien entsteht nicht, wie Gorter meint, der Methyläther des Pseudo-Baptigenetins, sondern der Mono-äthyläther dieser Verbindung, der aus Pseudo-Baptigenetin und Diazoäthan leicht erhalten werden kann. Zu diesen kritischen Bemerkungen könnten wir noch manche hinzufügen.

Wenn auch Gorter, wie wir aus dieser Arbeit ersehen, bei der Untersuchung des Pseudo-Baptisins einige Mißerfolge hatte, dürfen wir dennoch anerkennen, daß dieser Forscher bei der Bearbeitung anderer Naturstoffe Wertvolles geleistet hat.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Pseudo-Baptisins verwendeten wir das Baptisin purum Merck, das keine einheitliche Verbindung, sondern gemäß der Angabe dieser Firma das Extraktionsprodukt der Wurzel von Baptisia tinctoria, einer nordamerikanischen Papilionazee, vorstellt.

Zur Gewinnung des reinen Glukosids werden in 1 *l* kochenden Wassers 90 *g* des Baptisin purum Merck eingetragen, einige Minuten gekocht und dann heiß filtriert. Die rasch ab-

gekühlte Lösung scheidet ein wenig harzige Bestandteile ab und wird durch neuerliches Filtrieren geklärt. Ist man im Besitz von Kristallen des reinen Glukosids, so impft man und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Doch führt auch Kratzen und nachheriges Kühlen zum Ziele. Das Ausziehen mit 1 *l* siedenden Wassers wird so oft wiederholt, bis ein Auszug beim Kühlen und Impfen keine Kristallausscheidung mehr gibt. Die erzielten Niederschläge werden abgesaugt. Die Mutterlaugen werden im Vakuum auf etwa 100 cm^3 eingeengt, wobei eine neuerliche Ausscheidung von Kristallen erfolgt. Die Gesamtmenge der Kristalle wog 30 *g* und stellte bereits ein ziemlich reines Produkt vor. Umlösen aus siedendem Wasser erlaubte eine leichte völlige Reinigung. Das Glukosid bildet fast farblose Kriställchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich sind. Auch Methylalkohol löst reichliche Mengen des Glukosids auf. Die Verbindung enthält Kristallwasser, das bei 120° völlig abgegeben wird. Das getrocknete Glukosid sintert im Vakuumröhrchen bei 140° und schmilzt bei 148—150°. Erhitzt man weiter, so wird die Verbindung ohne wesentliche Verfärbung bei 180—210° kristallinisch und schmilzt dann bei 249 bis 251° unter partieller Zersetzung zu einer nur wenig gefärbten Schmelze. Die Analyse der getrockneten Verbindung stimmt auf die Formel $C_{28}H_{30}O_{14}$.

5·394 *mg* Substanz gaben 11·265 *mg* CO_2 und 2·500 *mg* H_2O (Pregl).

Ber. für $C_{28}H_{30}O_{14}$: C 56·93, H 5·12%.
Gef.: C 56·95, H 5·19%.

Das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Glukosid enthält 3 Mol. Kristallwasser, die bei 120° abgegeben werden.

0·7354 *g* kristallwasserhaltiges Glukosid verloren durch Wasserabgabe bei 120° 0·0598 *g* an Gewicht.

Ber. für $C_{28}H_{30}O_{14}.3H_2O$: H_2O 8·39%.
Gef.: H_2O 8·12%.

Die bei 120° getrocknete Verbindung nimmt beim Stehen an der Luft etwa 1½ Mol. Wasser wieder auf. Ob hiebei das Wasser chemisch gebunden wird oder ob infolge der wahrscheinlich amorphen Beschaffenheit des getrockneten Glukosids bloße Adsorption des Wassers eintritt, wurde infolge der geringen Wichtigkeit dieser Frage nicht entschieden. Schmilzt man das getrocknete Glukosid bei 1 *mm* und 160° durch, so tritt keine merkliche Gewichtsabnahme ein und man erhält ein fast farbloses glasiges Produkt, das nach dem Umlösen aus Wasser das kristallwasserhaltige Glukosid wieder liefert. Das Pseudo-Baptisin kristallisiert nach Gorter aus wässerigem Weingeist mit 7½ oder 4 Mol. Kristallwasser und enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 1½ Mole, die es erst bei längerem Trocknen bei 125—130° abgibt. Die ersteren Angaben sind jedenfalls unrichtig, weil Gorter die Wasserbestimmung unmittel-

bar nach dem Umlösen des Glukosids aus wässerigem Alkohol und Abpressen zwischen Filtrierpapier vornahm, was das Vorliegen eines feuchten Präparates wahrscheinlich macht.

Das Pseudo-Baptisin erwies sich als linksdrehend.

0·2425 *g* kristallwasserhaltiges Pseudo-Baptisin, das sind 0·2222 *g* wasserfreies Glukosid, wurden mit Methylalkokol auf eine Lösung von 20 cm^3 gebracht. Im 1-*dm*-Rohr zeigte diese Lösung $\alpha_D^{14} = -1{\cdot}09^0$. $[\alpha]_D^{14} = -98{\cdot}1^0$.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben Gorters, der $[\alpha]_D^{14} = -101^0\ 40'$ findet, gut überein.

Die Farbenreaktionen unseres Präparates waren dieselben, die Gorter für seine Verbindung beschrieb. Schwefelsäure allein färbt das Pseudo-Baptisin gelbbraun, später orangerot. Erdmanns Reagens gibt eine Grünfärbung, die schnell in Rotviolett und dann in Rotbraun übergeht. Verdünnt man mit Wasser, so wird die Lösung wieder grün. Beim Kochen mit Millonschem Reagens tritt eine Rotbraunfärbung auf.

Hydrolytische Spaltung des Pseudo-Baptisins.

Bei der Spaltung des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure entstand *d*-Glukose, Rhamnose und das zuckerfreie Pseudo-Baptigenin.

1·1752 *g* des kristallwasserhaltigen Glukosids wurden mit 40 cm^3 Salzsäure, die aus 10 cm^3 rauchender Salzsäure und 30 cm^3 Wasser bereitet worden war, 5 Minuten im gelinden Sieden erhalten und dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Anfangs erfolgte fast völlige Lösung, bald aber trat Trübung und Abscheidung einer kristallinischen Verbindung ein, die das Aglukon, das Pseudo-Baptigenin genannt wird, vorstellt. Die Menge dieses Stoffes betrug 0·5502 *g*, was 46·9% des Ausgangsmaterials ausmacht. Dieses Ergebnis steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit unserer Formel des Pseudo-Baptisins, $C_{28}H_{30}O_{14} \cdot 3\,H_2O$, wofür sich 43·8% Pseudo-Baptigenin berechnen lassen, wenn dieser Verbindung die Formel $C_{16}H_{10}O_5$ zukommt.

Die durch die Spaltung des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Salzsäure erhaltene wässerige Flüssigkeit reduzierte leicht Fehlingsche Lösung, wodurch die Anwesenheit von Zuckerarten wahrscheinlich gemacht wurde.

Zur näheren Charakterisierung dieser Zuckerarten wurden 3 *g* kristallwasserhaltiges Pseudo-Baptisin mit einer Lösung von 15 *g* Schwefelsäure in 150 cm^3 Wasser 8½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abtrennen des Pseudo-Baptigenins wurde die wässerige Lösung so lange mit reiner Barytlösung versetzt, bis die gesamte Schwefelsäure als Bariumsulfat ausgefällt war und die Lösung schwach alkalische Reaktion

zeigte. Nun wurde Kohlendioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet, die Lösung zum schwachen Sieden erhitzt, vom Niederschlag abgesaugt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Nach neuerlicher Filtration wurde auf 100 cm^3 mit Wasser aufgefüllt.

5 cm^3 dieser Lösung wurden mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach 12stündigem Stehen im Eisschrank ausgeschiedenen Kristalle schmolzen bei 190—192°. Nach mehrmaligem Umlösen aus wässerigem Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 204—205°. Der Mischschmelzpunkt mit Glukoseosazon lag bei 205°, was für das Vorliegen dieser Verbindung spricht.

Zur näheren Charakterisierung der Glukose wurde das *p*-Nitrophenylhydrazon dargestellt. 10 cm^3 der wässerigen Lösung wurden eingedampft, der erhaltene Rückstand wurde mit wenig warmem Äthylalkohol aufgenommen und die filtrierte Lösung in einem Wägeglas zur Trockene gebracht. Der so gewonnene sirupöse Zucker wurde mit der gleichen Menge *p*-Nitrophenylhydrazin einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann einige Tage verschlossen stehen gelassen. Aus der Lösung hatte sich neben anderen Produkten eine derbe Kristalldruse abgeschieden, die von den Begleitstoffen mechanisch getrennt und mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Die Kristalle schmolzen scharf bei 190—191° und gaben nach dem Vermischen mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon der *d*-Glukose (Fp. 190—191°) keine Änderung des Schmelzpunktes.

Im Lohnsteinschen Apparat konnte die Menge der Glukose durch Vergärung annähernd bestimmt werden. Die Lösung zeigte einen Gehalt von 0·794% Glukose. Die 3 g kristallwasserhaltiges Pseudo-Baptisin lieferten insgesamt 0·794 g *d*-Glukose, während nach der Rechnung 0·838 g *d*-Glukose zu erwarten waren.

Zur Bestimmung der Pentose wurde zunächst der Traubenzucker durch Vergärung weggeschafft. 50 cm^3 der bereiteten Lösung wurden mit ein wenig frischer Hefe über Nacht bei 35° stehen gelassen. Die klar filtrierte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen und die erhaltene Lösung eingedampft. Der erzielte Rückstand wurde mit der gleichen Menge *p*-Tolyl-hydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim nachfolgenden Kühlen der Lösung erfolgte reichliche Abscheidung von Kristallen, die nach dem Waschen mit wenig Methylalkohol bei 167—168° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem eigens dargestellten *p*-Tolylhydrazon der Rhamnose lag bei der gleichen Temperatur.

Das Vorliegen der Rhamnose wurde noch durch die Methode von Krüger-Tollens-Kröber bestätigt und die Menge dieses Zuckers ungefähr bestimmt. Das hiebei erhaltene

Methylfurfurol-phloro-gluzid war, wie man beim Vorliegen einer Methylpentose erwarten konnte, orange gefärbt. Zur quantitativen Bestimmung der Rhamnose wurden 1·214 *g* des kristallwasserhaltigen Glukosids nach den Angaben der genannten Autoren verkocht und das im Destillat befindliche Methylfurfurol mit Phlorogluzin kondensiert. Die hiebei erhaltene Menge des Kondensationsproduktes ließ auf die Anwesenheit von 0·273 *g* Rhamnosehydrat schließen, während man 0·343 *g* dieser Verbindung erwarten konnte. Vielleicht ist der etwas zu geringe Wert der Rhamnose darauf zurückzuführen, daß ein Teil des gebildeten Methylfurfurols mit dem Aglukon reagiert.

Der erhaltene zuckerfreie Bestandteil, das Pseudo-Baptigenin, schmolz im ungereinigten Zustand bei 285—288°. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt man weiße Kriställchen, die im Vakuumröhrchen bei 296—298° schmolzen. Gorter ermittelte für das Pseudo-Baptigenin den Schmelzpunkt 298°. Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kochsalz oder stärkere Natronlauge gefällt. Im guten Hochvakuum ist das Pseudo-Baptigenin sublimierbar. Bei 0·01 *mm* und 270—280° Luftbadtemperatur geht es langsam in Form weißer Kriställchen über. Das Aglukon enthält kein Methoxyl und gibt Analysenwerte, welche auf die Formel $C_{16}H_{10}O_5$ stimmen. Die von Gorter angegebene Formel $C_{15}H_{10}O_5$ ist unrichtig.

4·754 *mg* Substanz gaben 11·859 *mg* CO_2 und 1·623 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_{16}H_{10}O_5$: C 68·09, H 3·55%.
Gef.: C 68·03, H 3·81%.

Zur Prüfung der Frage, ob wirklich das von Gorter beschriebene Pseudo-Baptigenin vorlag, wurde das von ihm erhaltene Monoazetyl-pseudo-baptigenin dargestellt. Entsprechend den Angaben Gorters schmolz diese Verbindung bei 173°, so daß man nicht mehr zweifeln kann, daß unser Glukosid mit dem Pseudo-Baptisin Gorters identisch ist.

Erhitzt man nach den Angaben Gorters das Natriumsalz des Pseudo-Baptigenins mit Jodäthyl im Rohr, so entsteht nicht, wie Gorter annimmt, das Pseudo-Baptigin $C_{14}H_{10}O_6$, sondern es bildet sich der Mono-äthyläther des Aglukons. Diese Verbindung schmilzt bei 172° und läßt sich bei 0·01 *mm* und 240° Luftbadtemperatur als farblose sogleich erstarrende Flüssigkeit übertreiben.

4·185 *mg* Substanz gaben 10·595 *mg* CO_2 und 1·710 *mg* H_2O (Pregl).
2·205 *mg* „ „ 1·700 *mg* AgJ (Zeisel-Pregl).
Ber. für $C_{18}H_{14}O_5 = C_{16}H_9O_4(C_2H_5O)$: C 69·65, H 4·55, C_2H_5O 14·53%.
Gef.: C 69·05, H 4·57, C_2H_5O 14·79%.

Der Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenins ist in Alkalien nicht mehr löslich. Er ist ebenso wie die nichtalkylierte Verbindung optisch inaktiv.

Pseudo-Baptigenetin.

Das Pseudo-Baptigenin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Pseudo-Baptigenetin und Ameisensäure.

0·4 *g* Pseudo-Baptigenin wurden mit 50 cm^3 5%iger Kalilauge zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit 8 cm^3 konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 0·03 *mm* destilliert, wobei 0·3 *g* bei 210—220° Luftbadtemperatur übergingen. Diese Fraktion wurde in heißem Methylalkohol gelöst und dann heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Kratzen schieden sich sogleich weiße Blättchen aus, die nach längerem Stehen der Lösung abgesaugt wurden. Der zunächst beobachtete Schmelzpunkt von 144—145° konnte durch wiederholtes Umlösen auf 151° erhöht werden. Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit dem Pseudo-Baptigenetin Gorters, wofür dieser Autor den Schmelzpunkt 148° angibt. Sowohl die Löslichkeitsverhältnisse als auch die Rotfärbung mit Eisenchlorid sind bei beiden Verbindungen dieselben. Die von Gorter ermittelte Formel $C_{12}H_{10}O_4$ ist unrichtig und durch $C_{15}H_{12}O_5$ zu ersetzen.

5·824 *mg* Substanz gaben 14·140 *mg* CO_2 und 2·420 *mg* H_2O (Pregl).

Ber. für $C_{15}H_{12}O_5$: C 66·18, H 4·41%.

Gef.: C 66·22, H 4·65%.

Die bei der Spaltung des Pseudo-Baptigenins auftretende Ameisensäure wurde in der folgenden Weise halb quantitativ bestimmt:

Die nach dem Abtrennen des Pseudo-Baptigenetins erhaltene saure Lösung wurde schwach alkalisch gemacht und auf ein geringes Volumen eingedampft. Nun wurde angesäuert und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde alkalisiert, im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht und nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure im Schliffextraktionsapparat mit reinem Äther ausgezogen. Die so erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt, der Äther bei möglichst niedriger Temperatur größtenteils vertrieben und nach dem Eintragen einer wässerigen heißen Dimedonlösung mit Magnesium und wenig Salzsäure reduziert. Das hiebei sich ausscheidende Formaldehyd - Dimedon - Kondensationsprodukt schmolz bei 192° und wurde durch Mischschmelzpunkt eindeutig identifiziert. Auch die Wasserabspaltungsprodukte beider Verbindungen waren identisch. Nun wurde die Aufarbeitung einer Ameisensäuremenge, welche der Bildung von einer Molekel Ameisensäure aus dem verwendeten Pseudo-Baptigenin entsprach, in derselben Weise vorgenommen und hiebei nahezu die gleiche Menge des Dimedon-Formaldehyd-Kondensationsproduktes erhalten. Man darf daher schließen, daß bei der alkalischen Spaltung des Pseudo-Baptigenins eine Molekel Ameisensäure gebildet wird.

Das Pseudo-Baptigenetin bildet leicht einen Monomethyläther, weit schwerer jedoch den Dimethyl-äther.

0·35 *g* Pseudo-Baptigenetin wurden in 4 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer absolut ätherischen Lösung von Diazomethan, die aus 1 cm^3 Nitrosomethylurethan bereitet worden war, 24 Stunden stehen gelassen. Ein Teil des gebildeten Methyläthers schied sich im Laufe der Zeit in weißen Kristallen aus, der Rest wurde durch Wasser ausgefällt. Umkristallisieren aus wässerigem Methylalkohol gab 0·3 *g* des reinen bei 145° schmelzenden Monomethyläther - Pseudo - Baptigenetins. Der Mischschmelzpunkt mit Pseudo-Baptigenetin zeigte Depression.

8·028 *mg* Substanz gaben 6·810 *mg* AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$: CH_3O 10·84%.
Gef.: CH_3O 11·21%.

Zur Darstellung des Dimethyläthers des Pseudo-Baptigenetins wurden 0·05 *g* Pseudo-Baptigenetin durch 8 Tage in absolut methylalkoholischer Lösung mit Diazomethan behandelt. Von Zeit zu Zeit mußte frisches Diazomethan hinzugefügt werden. Zum Schluß wurde in Wasser eingetragen, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung von beigemengtem Monomethyläther mehrfach mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde bei 0·01 *mm* und 200—220° Luftbadtemperatur destilliert, wobei der gewünschte Dimethyläther als zähflüssige nicht kristallisierende Substanz überging.

5·498 *mg* Substanz gaben 8·532 *mg* AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für $C_{17}H_{16}O_5$: CH_3O 20·67%.
Gef.: CH_3O 20·50%.

Der Monomethyläther des Pseudo-Baptigenetins ist in verdünnter Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt, der Dimethyläther hingegen löst sich in Alkalien nicht.

Das Pseudo-Baptigenetin enthält demnach zwei phenolische Hydroxylgruppen, von denen die eine wohl infolge sterischer Hinderung schwer methylierbar ist.

In ähnlicher Weise konnte auch der Monoäthyläther des Pseudo-Baptigenetins gewonnen werden.

0·25 *g* Pseudo-Baptigenetin wurden in absolut äthylalkoholischer Lösung mit überschüssigem ätherischem Diazoäthan $1^1/_4$ Stunden stehen gelassen. Dann wurde abdestilliert und der erhaltene Rückstand mit verdünnter Kalilauge so lange ausgezogen, bis ein gesonderter Auszug mit verdünnter Salzsäure keine Fällung mehr gab. Nach einigem Stehen bildeten sich Kristalle, die nach dem Umlösen aus wässerigem Alkohol bei 129° schmolzen. Die Methode von Zeisel-Pregl bewies die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe.

2·421 *mg* Substanz gaben 1·886 *mg* AgJ (Pregl-Zeisel).
Ber. für $C_{17}H_{16}O_5$: C_2H_5O 15·06%.
Gef.: C_2H_5O 14·94%.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Erhitzen der wässerig-alkoholischen Lösung des Monoäthyläthers des Pseudo-Baptigenins mit Kalilauge erhalten. Beide Verbindungen gaben denselben Schmelz- und Mischschmelzpunkt (129°).

Die Anwesenheit einer Karbonylgruppe im Pseudo-Baptigenetin konnte durch die Bildung eines Oxims nachgewiesen werden.

Zur Oximierung des Pseudo-Baptigenetins wurde die alkolische Lösung dieser Verbindung mit überschüssigem Hydroxylamin am Rückflußkühler erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser wurden Kristalle erhalten, die nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 206° unter geringer Zersetzung schmolzen.

4·287 *mg* Substanz gaben 9·888 *mg* CO_2 und 1·858 *mg* H_2O (Pregl)
6·102 *mg* „ „ 0·262 cm^3 N (751 *mm*, 26°) (Pregl).
Ber. für $C_{15}H_{13}O_5N$: C 62·72, H 4·53, N 4·88%.
Gef.: C 62·91, H 4·85, N 4·84%.

Abbauversuche mit dem Pseudo-Baptigenetin.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pseudo-Baptigenetin entstand Styphninsäure.

0·1 *g* Pseudo-Baptigenetin wurde in kleinen Portionen in 5 cm^3 rauchende Salpetersäure von der Dichte 1·5 unter Wasserkühlung eingetragen. Die klare Lösung wurde nach eintägigem Stehen in das 6fache Volumen Wasser gegossen, der hiebei entstandene gelbe Niederschlag filtriert und die gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde aus wenig Wasser umkristallisiert und die erzielte Kristallausscheidung bei 0·01 *mm* und 150—160° Luftbadtemperatur sublimiert. Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 179—180°. Die zum Vergleich aus Resorzin dargestellte Styphninsäure wurde gleichfalls im Hochvakuum sublimiert. Auch dieses Produkt schmolz bei 179—180° und gab im Gemisch mit dem Abbauprodukt keine Änderung des Schmelzpunktes.

Bei der Oxydation des Pseudo-Baptigenetins durch Kaliumpermanganat wurde Piperonylsäure erhalten.

0·7 *g* Pseudo-Baptigenetin wurden in einer gerade zur Lösung erforderlichen Menge Natronlauge gelöst und dann in kleinen Portionen mit 1%igem Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur versetzt, bis die über dem entstandenen Braunsteinniederschlag befindliche Flüssigkeit längere Zeit violett blieb. Hierauf wurde Schwefeldioxyd bis zum Lösen des Braunsteins eingeleitet, konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und der Hauptteil des Schwefeldioxyds durch Einleiten von Kohlendioxyd vertrieben. Nun wurde im Schliffextraktor mit Äther völlig ausgezogen. Der Extrakt wurde bei 0·01 *mm* bei 150—160°

Luftbadtemperatur sublimiert. Die erhaltenen Kristalle wurden aus wässerigem Äthylalkohol umgelöst und schmolzen bei 226°. Das Gemisch dieser Säure mit Piperonylsäure vom Schmelzpunkt 228° schmolz bei 226—227°. Auch die Verbrennung stimmte auf Piperonylsäure.

5·175 *mg* Substanz gaben 10·992 *mg* CO_2 und 1·785 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_8H_6O_4$: C 57·83, H 3·61%.
Gef.: C 57·93, H 3·86%.

Synthese des Pseudo-Baptigenetins.

Die vorangehenden Versuche zeigten, daß im Pseudo-Baptigenetin ein Resorzyl- und ein Piperonylrest vorhanden sind, die durch den Komplex $-CO-CH_2-$ oder, falls irgendwelche Komplikationen vorliegen, durch die Gruppe $-CO-CH_2-CH_2-$ verbunden sein müssen. Von den nun möglichen Formeln erschienen uns die des Homopiperonylresazetophenons und des Piperonylresazetophenons am wahrscheinlichsten. Wir haben beide Verbindungen synthetisch dargestellt und mit dem Pseudo-Baptigenetin verglichen.

Zur Darstellung des Homopiperonyl-resazetophenons wurden zunächst 45 *g* Piperonal mit 36 *g* Malonsäure unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak zur Piperonylakrylsäure kondensiert. Aus 24 *g* Rohprodukt erhielten wir nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 17·8 *g* reine Säure vom Schmelzpunkt 246°, an die mit Palladium-Tierkohle 2 Wasserstoffatome addiert wurden. Die so gewonnene Piperonylpropionsäure wurde über das Chlorid in das bei 121—122° schmelzende Amid verwandelt. Einwirkung von Thionylchlorid auf das Amid lieferte nach erfolgter Destillation das bei 32—33° schmelzende Nitril, für das der Schmelzpunkt 33° angegeben wird. Dieses Nitril wurde nun gemäß der Ketonsynthese von Hoesch mit Resorzin umgesetzt.

Das in guter Ausbeute gebildete Keton stellte nach wiederholtem Umlösen aus verdünntem Alkohol glänzende weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 130° vor. Das Gemisch dieser Verbindung mit Pseudo-Baptigenetin gab eine beträchtliche Depression des Schmelzpunktes.

4·567 *mg* Substanz gaben 11·204 *mg* CO_2 und 1·904 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$: C 67·13, H 4·90%.
Gef.: C 66·91, H 4·66%.

Das Oxim dieses synthetisch erhaltenen Ketons wurde ähnlich wie beim Pseudo-Baptigenetin erhalten. Es schmolz nicht ganz scharf bei 192—194° und setzte den Schmelzpunkt des Oxims des Pseudo-Baptigenetins um etwa 15° herab.

2·983 *mg* Substanz gaben 6·954 *mg* CO_2 und 1·397 *mg* H_2O (Pregl)
4·781 *mg* „ „ 0·189 cm^3 N (745 *mm*, 19°) (Pregl).
Ber. für $C_{16}H_{15}O_5N$: C 63·79, H 4·98, N 4·65%.
Gef.: C 63·58, H 5·24, N 4·53%.

Homopiperonyl-resazetophenon war also von Pseudo-Baptigenetin deutlich verschieden und wir schritten an die Synthese des Piperonyl-resazetophenons, für das übrigens die gesamten Analysen weitaus besser stimmten.

Für das zur Durchführung dieser Synthese notwendige Piperonylzyanid mußte vorerst Piperonylchlorid gewonnen werden. 100 *g* Piperonal wurden in 400 cm^3 Alkohol gelöst, 100 *g* festes Ätzkali eingetragen und unter öfterem Umschütteln zunächst zwei Stunden auf 60° und dann noch drei Stunden auf 50° erwärmt. Nun wurden zur breiig erstarrten Masse 800 cm^3 Wasser gegeben, der Hauptteil des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben und die zurückbleibende alkalische Lösung mit Äther völlig ausgezogen. Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Piperonylalkohol wurde ohne weitere Reinigung auf das Chlorid verarbeitet. Er wurde in 100 cm^3 Benzol gelöst und in diese Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde. Die unter dem Benzol schwimmende Schicht von Salzsäure konnte durch Trennen im Scheidetrichter und Gießen durch ein Filter entfernt werden. Nach dem Vertreiben des Benzols bei 10 *mm* destillierte das Piperonylchlorid bei 1 *mm* und 89—91° in einer Ausbeute von 42 *g*.

Die Umwandlung des Piperonylchlorids in das Piperonylzyanid bereitete nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten. Setzt man das Chlorid mit einer wässerig-methylalkoholischen Lösung von Zyankali um, so bildet sich das erwartete Nitril zum geringen Teil, in der Hauptsache entsteht der Methyläther des Piperonylalkohols. Bei Verwendung nichthydroxylhaltiger Lösungsmittel trat bei mäßigen Temperaturen überhaupt keine Reaktion ein. Schließlich führte der folgende Weg zum Ziele: 22 *g* Piperonylchlorid wurden mit 20 *g* trockenem fein gepulvertem Zyankali und 30 cm^3 wasserfreiem Azeton 12 Stunden bei 110° geschüttelt. Die Lösung wurde von den Salzen filtriert, die Salze mit Azeton nachgewaschen und nach dem Vertreiben des Azetons im Vakuum destilliert. Bei 1 *mm* ging unter 100° unverändertes Piperonylchlorid über, bei 118—122° das Piperonylzyanid. Beim Liegen im Eisschrank erstarrte die Verbindung zu Kristallen, die gemäß den Angaben der Literatur bei 42° schmolzen.

Zur Gewinnung des Piperonyl-resazetophenons wurde in der folgenden Weise verfahren:

1 *g* Piperonylzyanid und 1·5 *g* Resorzin wurden in 20 cm^3 absolutem Äther gelöst, 1 *g* gepulvertes wasserfreies Chlorzink hinzugefügt und unter Eiskühlung eine Stunde lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde drei Stunden unter Eiskühlung und weitere drei Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nachdem unter Kühlung 150 cm^3 Wasser eingetragen waren, wurden mittels Äthers die unveränderten Ausgangsmaterialien aus der Lösung entfernt. Dann wurden zur

wässerigen Lösung weitere 150 cm^3 Wasser hinzugefügt und eine halbe Stunde gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten das Keton in Form von weißen Blättchen aus. Durch neuerliches Auskochen wurden weitere Kristallfraktionen erhalten, zum Schluß wurden die wässerigen Lösungen mit Äther ausgeschüttelt. Das erhaltene rohe Keton wurde bei 0·01 *mm* und 200—210° übergetrieben und das Destillat nach dem Lösen in Methylalkohol mit Wasser versetzt. Die hiebei erhaltenen Kristalle schmolzen bei 151° und wogen 0·61 *g*. Die Analyse stimmte auf das Piperonyl-resazetophenon.

5·244 *mg* Substanz gaben 12·710 *mg* CO_2 und 2·211 *mg* H_2O (Pregl).

Ber. für $C_{15}H_{12}O_5$: C 66·18, H 4·41%.
Gef.: C 66·10, H 4·72%.

Dieses Keton zeigte die Eisenchloridreaktion des Pseudo-Baptigenetins und besaß den gleichen Schmelzpunkt. Auch das Gemisch der beiden Stoffe schmolz bei 151°, so daß die Identität dieser Verbindungen bewiesen erscheint. Dies wird noch bestätigt durch den Vergleich der Oxime des Pseudo-Baptigenetins und des Piperonyl-resazetophenons. Beide Abkömmlinge schmolzen bei 206° und gaben nach erfolgter Vermischung keine Änderung des Schmelzpunktes.

Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthrakumarin-Synthesen II.

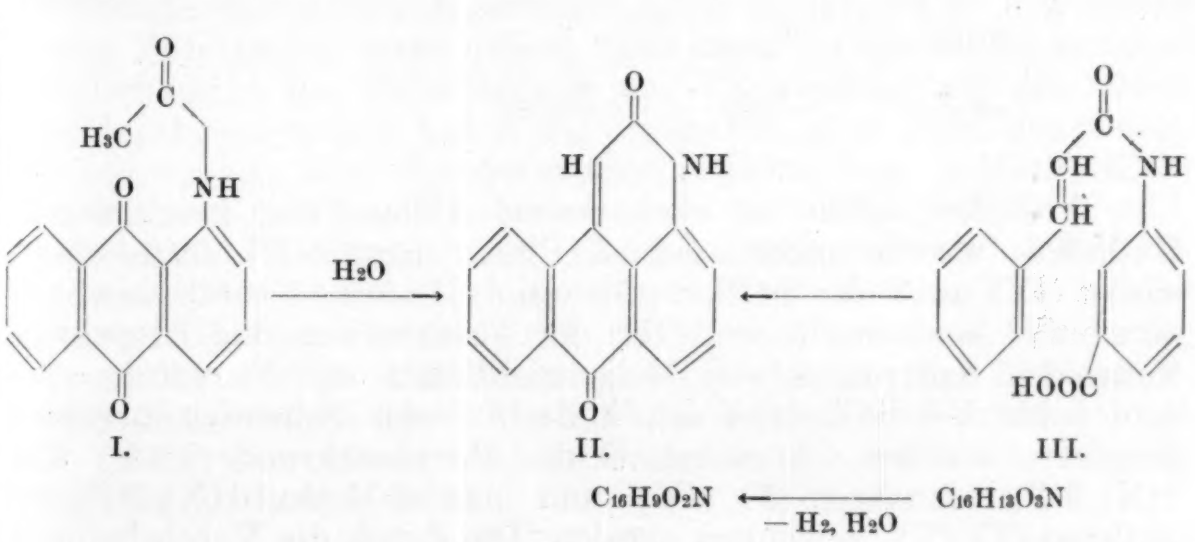
Von

Reinhard Seka, Gertrud Schreckental und
Peter Stephan Heilperin

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien und dem Laboratorium für organische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Seit dem Jahre 1908 sind in der Literatur zahlreiche Patente zu finden [1], in denen Pyridanthronderivate entweder als Zwischenprodukte oder in Verbindung mit Anthrachinonsystemen als wertvolle Küpenfarbstoffe beschrieben werden. Soweit nun festgestellt werden konnte, ist in allen diesen Patenten der Weg der Pyridanthronsynthese derselbe. Das 1-(Azetyl-amino)-anthrachinon I kann durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in das 1 (N), 9-Pyridanthron-(2') . II in befriedigender Ausbeute verwandelt werden.

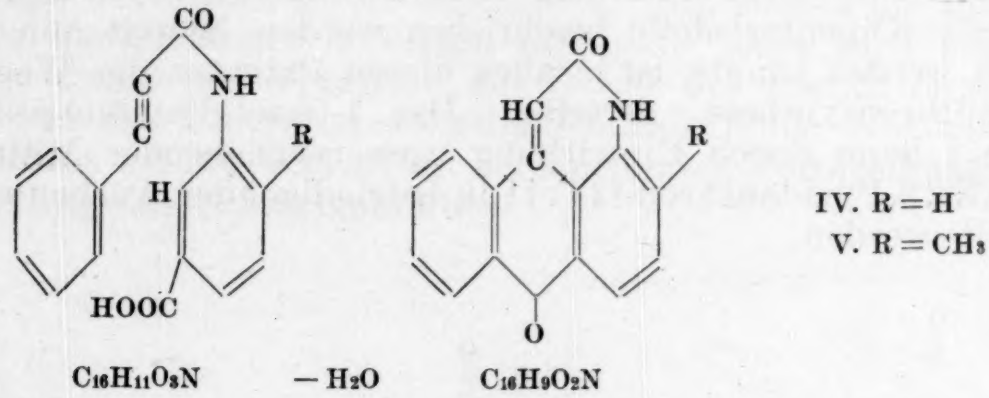


In einer früheren Untersuchung [2] konnte nun von uns gezeigt werden, daß das Pyridanthron auch auf einem anderen Wege synthetisch gewonnen werden kann, nämlich durch Behandlung der aus Zimtsäurechlorid und *m*-Amino-benzoesäure dargestellten 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure (III) mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei diesem Reaktionsverlauf hat das Kondensationsmittel — die konzentrierte Schwefelsäure — kondensierend und dehydrierend zu wirken, da nach Betrachtung der Bruttoformeln aus der 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure

[1] Siehe z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 203.752, 201.904, 264.010, 268.793, 290.984, 205.095, 212.204, 217.395, 217.396, 250.885, 256.297, 286.204.

[2] R. Seka, Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 1778.

zum Pyridanthron nur durch Austritt eines Moleküls Wasser und Abspaltung zweier Wasserstoffatome gelangt werden kann. Mit Rücksicht auf diesen immerhin ziemlich verwickelten Reaktionsverlauf schien es aus praktischen und theoretischen Gründen nicht unwichtig, festzustellen, ob die Pyridanthronsynthese bei einer Vereinfachung des Reaktionsverlaufes nicht dann besser verliefe, wenn durch eine Variation der Bausteine des Ausgangsmaterials die Schwefelsäure nur kondensierend und nicht dehydrierend wirken müßte. Hiezu schienen besonders Amide geeignet, bei denen nicht die Zimtsäure, sondern die um zwei Wasserstoffatome ärmere Phenylpropiolsäure zur Säureamidbildung mit der *m*-Amino-benzoesäure verwendet wurde. Aus diesem Kondensationsprodukte könnte nur durch Wasserabspaltung und entsprechende Umlagerung das Pyridanthron entstehen.



IV. R = H
V. R = CH_3

$C_{16}H_{11}O_3N$ $-H_2O$ $C_{16}H_9O_2N$

Aus den schon in der ersten Abhandlung geschilderten Gründen wurde neben der 3-(Phenyl-propiolyl)-amin-benzoesäure (IV) auch die 3-(Phenyl-propiolyl)-amino-4-methyl-benzoesäure (V) hergestellt, weil von der Toluylsäure eine Einschränkung des Auftretens von Nebenreaktionen erhofft wurde. Als nun beide Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure kondensiert wurden, konnten beide Pyridanthronderivate, das 1(N), 9-Pyridanthron-(2′) (IV) und das 2-Methyl-1(N), 9-Pyridanthron-(2′) (V), gewonnen werden. Die durch die Vereinfachung des Reaktionsverlaufes erhoffte Verbesserung der Ausbeuten konnte hingegen nicht erzielt werden, weil allem Anscheine nach durch die Einführung der Phenylpropiolsäure das Ausgangsmaterial für Nebenreaktionen empfindlicher geworden war. Bei der Untersuchung dieser Nebenprodukte konnte vor allem ein Stoff isoliert werden, der sich von dem Ausgangsmaterial durch die Aufnahme eines Moleküls Wasser unterschied.

Ausgangsmaterial $C_{16}H_{11}O_3N$ ⟶ Nebenprodukt $C_{16}H_{13}O_4N$. Seine Entstehung könnte vielleicht mit einer Wasseranlagerung des bei der Kondensation zum Pyridanthron freiwerdenden Wassers an die dreifache Bindung des noch nicht kondensierten Ausgangsmaterials erklärt werden.

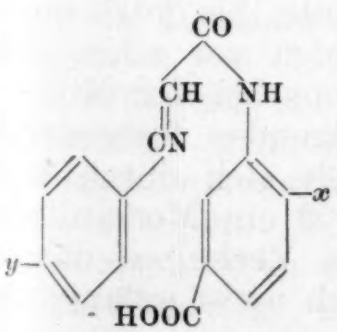
Die Pyridanthronsynthese aus 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure scheint vor allem aus einem Grunde wertvoll zu sein, weil sie die Möglichkeit bietet, durch Anwendung entsprechend substituierter 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäuren, an bestimmten Stellen des Anthrachinonkomplexes substituierte Pyridanthrone, die vielleicht als Ausgangsmaterialien für die Synthese bestimmt substituierter Anthrachinonderivate von Interesse sein können, herzustellen. Bei der Darstellung derartiger substituierter Pyridanthrone sind vor allem folgende drei Variationen der Synthese möglich:

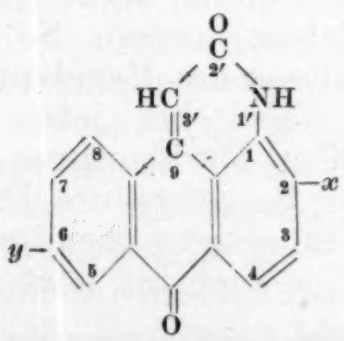
1. kann bei der Anwendung von substituierten 3-Aminobenzoesäuren zur Bildung der Säureamide der Weg zu an Stelle 2, 3, 4 substituierten Pyridanthronen führen;

2. kann durch Anwendung von substituierten Zimtsäuren zur Kondensation mit 3-Aminobenzoesäure die Substitution der Pyridanthrone in den Stellen 5, 6, 7, 8 erfolgen;

3. können an den Stellen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, substituierte Pyridanthrone dadurch gewonnen werden, daß substituierte 3-Aminobenzoesäuren mit substituierten Zimtsäuren zum Ausgangsmaterial der Synthesen vereinigt werden.

Diese drei Möglichkeiten haben wir an Beispielen verwirklicht. Die Anwendung substituierter 3-Amino-benzoesäuren zur Pyridanthronsynthese haben wir schon in der früher erwähnten ersten Publikation beschrieben. Aber auch für die beiden anderen Möglichkeiten der Erweiterung der Verwendbarkeit der neuen Pyridanthronsynthese haben wir einige Beispiele durchgearbeitet. So konnte aus dem Kondensationsprodukte von *p*-Methylzimtsäurechlorid und 3-Amino-benzoesäure das 6-Methyl-1(N)9-Pyridanthron (2′) (VI), aus dem Kondensationsprodukte 4-Methylzimtsäurechlorid und 3-Amino-4-methyl-benzoesäure das 2, 6-Dimethyl-1(N), 9-pyridanthron (2′) (VII) und aus dem Kondensationsprodukte von 4-Methoxy-zimtsäurechlorid und 3-Amino-4-methyl-benzoesäure das 2-Methyl-6-methoxy-1(N), 9-pyridanthron (2′) (VIII) gewonnen werden, Beispiele, die natürlich beliebig vermehrt werden könnten.





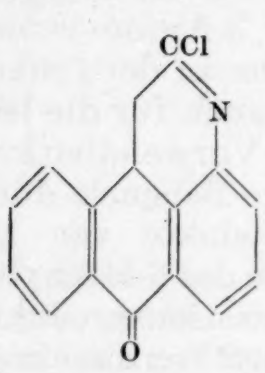
VI. $x = H$ $y = CH_3$
VII. $x = CH_3$ $y = CH_3$
VIII. $x = CH_3$ $y = OCH_3$

Die Beschreibung der gelungenen Pyridanthronsynthesen möge nun auch noch durch den Hinweis ergänzt werden, daß es in einzelnen Fällen bei der Anwendung substituierter Konden-

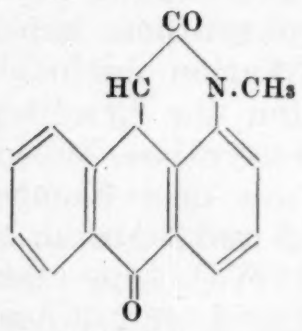
sationsprodukte nicht gelang, zu den entsprechenden Pyridanthronen zu kommen. So waren Versuche mit Kondensationsprodukten aus 4-Nitrozimtsäure und der 2-Anthrachinonakrylsäure bis jetzt erfolglos geblieben.

Mit der Ausarbeitung der neuen Pyridanthronsynthesen war auch im weiteren ein systematisches Studium der Chemie des Pyridanthrons beabsichtigt, die bis jetzt nur in einzelnen Patentschriften ihre Beschreibung gefunden hat.

Bevor nun an diese Aufgabe gegangen werden konnte, war es notwendig, den Beweis zu führen, daß die nach bei den früher erwähnten Verfahren, also aus 1-(Azetylamino)-anthrachinon [3] und 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure hergestellte Pyridanthrone gleich waren und nicht bei der 3-Zinnamonyl-amino-benzoesäure die Kondensation etwa in der Dihydrostufe stehen geblieben wäre. Neben dem schon in der ersten Untersuchung erbrachten Hinweis auf die Identität der Kristallformen der nach beiden Wegen gewonnenen Stoffe ergab sich die Identität auch dadurch, daß bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid das gleiche 2′-Chlor-1(N), 9-pyridanthron (IX), bei der Methylierung aus beiden Körpern das gleiche Methyl-1(N), 9-pyridanthron gewonnen werden konnte.



IX.



X.

Während nun in der Patentliteratur einzelne Umsetzungen der Pyridanthrone [4], vor allem die direkte Chlorierung und der Austausch der Halogene gegen andere Gruppen ihre ausführliche Beschreibung gefunden haben, sind andere Umsetzungen dieser Körperklasse, soweit festgestellt werden konnte, bis jetzt noch nicht eingehend beschrieben worden. So schien vor allem die Untersuchung des Verhaltens des Pyridanthrons bei der Nitrierung wünschenswert, wobei bis jetzt folgendes festgestellt werden konnte: Aus dem Pyridanthron läßt sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure D. 1·52 ein Mono-nitrokörper darstellen, der in seinem chemischen Verhalten näher untersucht wurde, wenn es auch bis jetzt noch nicht gelang, zu

[3] Das aus dem 1-Azetylamino-anthrachinon darstellbare Pyridanthron verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Vereinigten Farbenfabriken vorm. Bayer.

[4] Siehe z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 264.010 (Friedl. XI., 580); Dtsch. Reichs-Pat. 268.793 (Friedl. XI., 581).

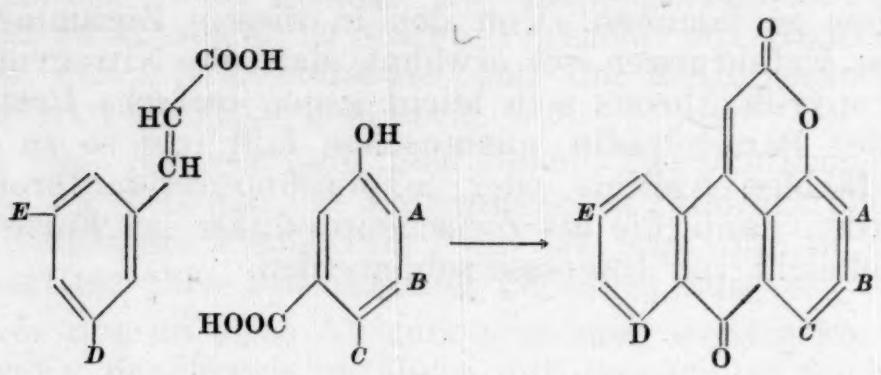
abschließenden Vorstellungen über den Ort des Eintrittes der Nitrogruppe zu kommen. Von den in diesem Zusammenhange gemachten Erfahrungen sei erwähnt, daß die Nitrogruppe des Mono-nitropyridanthrons sich leicht gegen basische Reste, z. B. Anilin oder Para-toluidin, austauschen läßt und so zu den intensiv gefärbten Anilino- oder *p*-Toluidino-pyridanthronen gelangt werden kann, die als Zwischenprodukte bei Farbstoffsynthesen vielleicht von Interesse sein werden.

$$C_{16}H_8N_2O_4 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow \underset{\text{Anilino-pyridanthron}}{C_{22}H_{14}O_2N_2}$$

$$C_{16}H_8N_2O_4 + CH_3.C_6H_4.NH_2 \longrightarrow \underset{\text{Toluidino-pyridanthron}}{C_{23}H_{16}O_2N_2}$$

Weiter konnte festgestellt werden, daß die beim Nitropyridanthron eingetretene Nitrogruppe sich nicht durch sehr große Beständigkeit auszeichnet, sondern schon beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder bei Versuchen zur Durchführung der Reduktion mit Natriumstannitlösung beträchtliche Einbußen im Stickstoffgehalte eintraten. Auch das aus dem Nitrokörper bei vorsichtiger Reduktion mit Natriumhyposulfitlösung gewinnbare Amin, das durch eine Benzaldehydverbindung zu charakterisieren versucht wurde, zeichnet sich gleichfalls durch keine besondere Beständigkeit aus. Aus diesen Eigenschaften des Nitro-pyridanthrons läßt sich wohl bis jetzt der Schluß ziehen, daß sich der Eintritt der Nitrogruppe wohl kaum in einem der Benzolkerne des Anthrachinonkomplexes vollzogen haben dürfte, sondern daß er wahrscheinlich in dem Pyridinkomplex vor sich gegangen sein dürfte. Die Frage, ob dieser Eintritt nun so wie bei der Chlorierung in der 3′-Gruppe oder am Stickstoff unter Bildung eines nitraminartigen Körpers vor sich gegangen ist, kann, da sie noch einer eingehenden Untersuchung mit größeren Materialmengen bedarf, bis jetzt noch nicht entschieden werden.

Im Zusammenhange mit den Pyridanthronsynthesen möge auch noch von einigen experimentellen Erfahrungen, die bei der Durchführung von Anthrakumarinsynthesen gewonnen wurden, Mitteilung gemacht werden. Die schon seit langem bekannte Anthrakumarinsynthese, die in ihrem Verlaufe dem Aufbau der Pyridanthrone nahesteht, unterscheidet sich von den Pyridanthronsynthesen dadurch, daß es hier nicht notwendig ist, die beiden Bausteine, zu einem Zwischenprodukt vereinigt, der Kondensation zu unterwerfen. Es genügt hier vielmehr das Gemisch der betreffenden Zimtsäure mit der entsprechenden 3-Oxybenzoesäure in konzentrierter Schwefelsäure zu kondensieren, um das Anthrakumarin herzustellen.



XI.	$A=H$	$B=OH$	$C=H$	$D=E=H$
XII.	$A=OH$	$B=OH$	$C=H$	$D=E=H$
XIII.	$A=H$	$B=H$	$C=OH$	$D=E=H$
XIV.	$A=OH$	$B=OH$	$C=H$	D oder $E=OH$

Bei dieser an sich sehr leicht verlaufenden Synthese hatte man nur bei der Darstellung der äußerst unlöslichen Oxy-anthrakumarine mit der Schwierigkeit der Reinigung der Rohprodukte und Reindarstellung der Stoffe zu rechnen. Die Reinigung und leichte Darstellbarkeit dieser Stoffe haben wir aber dadurch erzielen können, daß die Rohprodukte durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in die umkristallisierbaren Azetylderivate verwandelt werden konnten, die nach erfolgter Reinigung durch Verseifung leicht in die entsprechenden Oxy-anthrakumarine überführbar waren. Die Brauchbarkeit dieses neuen Reinigungsverfahrens konnte an einer Reihe von Beispielen erprobt werden, so bei der Synthese des 3-Oxy-1(O), 9-anthrakumarins (XI) aus Zimtsäure und 3, 5-Oxy-benzoesäure [5], des 2, 3-Dioxy-1(O), 9-anthrakumarins (XII) aus Zimtsäure und Gallussäure [6], wie auch bei der Darstellung eines Trioxy-1(O), 9-anthrakumarins (XIV) aus *m*-Oxyzimtsäure und Gallussäure und des 4-Oxy-1(O), 9-anthrakumarins (XIII) aus Zimtsäure und Gentisinsäure.

Die Untersuchungen in der Pyridanthron- und Anthrakumarinreihe werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche [7].

3-Phenyl-propiolyl-amino-methyl-benzoesäure.

Das aus 1 *g* Phenyl-propiolsäure mit Phosphorpentachlorid hergestellte und im Vakuum destillierte Phenylpropiolsäure-

[5] Kostanecki, Ber. D. ch. G. *26*, 1887, S. 3142.

[6] Jakobsen und Julius, Ber. D. ch. G. *20*, 1837, S. 2588.

[7] Siehe G. Schreckental, Über eine neue Pyridanthronsynthese. Dissertationsarbeit, Graz 1925. Peter Stephan Heilperin, Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthrakumarinreihe. Dissertationsarbeit, Wien 1928.

chlorid[8] wurde im trockenen Benzol aufgelöst und mit 1·8 *g* *m*-Amino-*p*-toluylsäure[9] sechs Stunden am Wasserbade und Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, am Wasserbade getrocknet, zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, neuerdings abfiltriert und im Vakuum bei 90° getrocknet. Ausbeute 67·0% der Theorie. Nach Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol zeigt das Kondensationsprodukt den F. P. 260—261°. Es ist unlöslich in heißem Äther, schwer lösich in heißem Wasser und Benzol, löslich in heißem Nitrobenzol und leicht löslich in heißem Alkohol.

4·700 *mg* Substanz gaben 12·54 *mg* CO_2, 2·00 *mg* H_2O
9·500 *mg* „ „ 0·4459 *cm*³ N (748 *mm*, 29°).
$C_{17}H_{13}O_3N$ (*M* 279). Ber. C 73·09, H 4·66, N 5·02%.
Gef. C 72·77, H 4·76, N 5·22%.

2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2′).

0·4 *g* 3-Phenyl-propriolyl-amino-4-methyl-benzoesäure werden in ca. 2 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure 15 Stunden lang stehen gelassen, dann zwei Stunden auf 60° erwärmt. Die intensiv gelbgrün fluoreszierende Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der ausfallende gelbe Niederschlag nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser durch Digerieren in Sodalösung gereinigt. Der in der Sodalösung unlösliche Rückstand wird abfiltriert, nach dem Waschen mit Wasser getrocknet, sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Das so gewonnene 2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2′), in einer Ausbeute von 13% gewonnen, zeigte den Z. P. 354—358°.

5·085 *mg* Substanz gaben 14·58 *mg* CO_2, 2·014 *mg* H_2O
8·514 *mg* „ „ 0·4096 *cm*³ N (751 *mm*, 24°).
$C_{17}H_{11}O_2N$ (*M* 261). Ber. C 78·16, H 4·21, N 5·37%.
Gef. C 78·16, H 4·43, N 5·46%.

Bei dem Zersetzen der Sodalösung, die zur Digestion des Rohproduktes gedient hatte, mit verdünnter Schwefelsäure kann als Nebenprodukt ein gelblicher Stoff gewonnen werden, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den F. P. 215 bis 216° zeigte. Er war in Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht, in heißem Wasser, Äther, Benzol, schwer löslich.

4·885 *mg* Substanz gaben 12·31 *mg* CO_2, 2·328 *mg* H_2O
8·871 *mg* „ „ 0·3900 *cm*³ N (744 *mm*, 28°).
6·585 *mg* „ „ 0·2891 *cm*³ N (742 *mm*, 30°).
$C_{17}H_{15}O_4N$ (*M* 297). Ber. C 68·66, H 5·33, N 4·72%.
Gef. C 68·73, H 5·33, N 4·88, 4·83%.

3-Phenyl-propiolyl-amino-benzoesäure.

Das aus 1 *g* Phenyl-propiolsäure gewonnene Säurechlorid wird in Benzol gelöst und mit 1·8 *g* 3-Amino-benzoesäure sechs

[8] Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 3537.
[9] Darstellung siehe Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1782.

Stunden am Wasserbad und Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte, wie früher erwähnt wurde. Ausbeute: 81% der Theorie. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigt dann den F. P. 253—254°. Es ist leicht löslich in der Hitze in Alkohol und Eisessig, löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in heißem Äther und Chloroform.

4·500 *mg* Substanz gaben 11·97 *mg* CO_2, 1·714 *mg* H_2O
6·900 *mg* „ „ 0·3381 *cm*³ N (748 *mm*, 28°).
$C_{16}H_{11}O_3N$ (*M* 265). Ber. C 72·45, H 4·15, N 5·28%.
Gef. C 72·54, H 4·26, N 5·36%.

1-(N),9-Pyridanthron-(2′).

0·4 *g* 3-Phenyl-propiolyl-amino-benzoesäure wurden in 2 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden stehen gelassen, dann vier Stunden auf 70° erwärmt. Die grünlichgelb fluoreszierende Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und durch Digestion mit Sodalösung von löslichen Stoffen befreit. Der nun verbleibende Rückstand wurde abfiltriert, im Vakuum sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 8% der Theorie, der F. P. lag bei 406—408°. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestelltem Pyridanthron bei 406—408°.

6·714 *mg* Substanz gaben 0·3684 *cm*³ N (749 *mm*, 30°).
$C_{16}H_9O_2N$ (*M* 247). Ber. N 5·67%.
Gef. N 6·09%.

Beim Zersetzen der Sodalösung, die zur Digestion des Rohproduktes gedient hatte, mit verdünnter Schwefelsäure kann als Nebenprodukt ein gelblicher Stoff gewonnen werden, der nach dem Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol den F. P. 207 bis 208° zeigte. Er erwies sich als leicht löslich in der Hitze in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Benzol.

5·300 *mg* Substanz gaben 13·14 *mg* CO_2, 2·242 *mg* H_2O
6·371 *mg* „ „ 0·292 *cm*³ N (737 *mm*, 28°).
$C_{16}H_{13}O_4N$ (*M* 283). Ber. C 67·84, H 4·59, N 4·95%.
Gef. C 67·61, H 4·73, N 5·04%.

3-*p*-Methyl-zinnamonyl-amino-benzoesäure.

1·68 *g* *p*-Methylzimtsäurechlorid werden mit 2·5 *g* *m*-Aminobenzoesäure in trockenem Benzol sechs Stunden am Rückflußkühler und Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung des sich ausscheidenden Niederschlages erfolgt in derselben Weise, wie früher angegeben wurde. Das Kondensationsprodukt, in einer 77%igen Ausbeute der Theorie gewonnen, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 264°. Es ist leicht

löslich in verdünntem Alkohol, löslich in heißem Nitrobenzol und Eisessig, schwer löslich in der Hitze in Äther, Wasser und Benzol.

5·142 *mg* Substanz gaben 13·72 *mg* CO_2, 2·571 *mg* H_2O
9·100 *mg* „ „ 0·4067 *cm*³ N (736 *mm*, 30°).
$C_{17}H_{15}O_3N$ (*M* 281). Ber. C 72·60, H 5·34, N 4·98%.
Gef. C 72·77, H 5·59, N 4·87%.

6-Methyl-1(N), 9-pyridanthron-(2′).

1 *g* 3-(*p*-Methyl-zinnamonyl)-amino-benzoesäure wurde mit 12 *g* konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden lang im Wasserbade auf 90° erwärmt. Der beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser mit 10%iger Sodalösung digeriert, der unlösliche Anteil abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, im Vakuum sublimiert und das Sublimat aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute an 6-Methylpyridanthron betrug 39% der Theorie, der F. P. 395 bis 398°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig schwer löslich, in Nitrobenzol in der Hitze löslich.

5·100 *mg* Substanz gaben 14·57 *mg* CO_2, 2·028 *mg* H_2O
10·52 *mg* „ „ 0·5272 *cm*³ N (748 *mm*, 22°).
$C_{17}H_{11}O_2N$ (*M* 261). Ber. C 78·16, H 4·21, N 5·37%.
Gef. C 77·92, H 4·45, N 5·70%.

3-(*p*-Methyl-cinnamonyl)-amino-4-methyl-benzoesäure.

Dieses Kondensationsprodukt wird aus 3 *g* *p*-Methyl-zimtsäurechlorid und 5 *g* Amino-toluylsäure in benzolischer Lösung nach dem oben schon beschriebenen Verfahren dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt es den F. P. 269°. Es ist in der Wärme löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol, schwer löslich in Azeton und unlöslich in Äther.

2·637 *mg* Substanz gaben 0·1176 *cm*³ N (746 *mm*, 25°).
$C_{18}H_{17}O_3N$ (*M* 295). Ber. N 4·70%.
Gef. N 5·03%.

2,6-Dimethyl-1(N),9-pyridanthron-(2′).

0·5 *g* 3-(*p*-Methyl-zinnamonyl)-amino-4-methyl-benzoesäure wird mit 6 *g* konzentrierter Schwefelsäure eineinhalb Stunden bei 90° am Wasserbad kondensiert und das Pyridanthron nach den oben beschriebenen Verfahren isoliert. F. P. 340° u. Z. Es war in der Hitze schwer löslich in Eisessig, löslich in Pyridin und Nitrobenzol, in den meisten anderen Lösungsmitteln hingegen unlöslich.

4·375 *mg* Substanz gaben 12·50 *mg* CO_2, 1·90 *mg* H_2O
3·05 *mg* „ „ 0·129 *cm*³ N (746 *mm*, 20°).
$C_{18}H_{13}O_2N$ (*M* 275). Ber. C 78·55, H 4·76, N 5·09%.
Gef. C 77·95, H 4·86, N 4·84%.

3-(*p*-Methoxy-zinnamonyl)-amino-4-methyl-benzoesäure.

Aus 4 *g* *p*-Methoxy-zimtsäure dargestelltes Säurechlorid wurde in der üblichen Weise mit 4 *g* *m*-Amino-*p*-toluylsäure in benzolischer Lösung kondensiert. Nach der Aufarbeitung wurde aus Alkohol umkristallisiert. Der F. P. lag bei 279° u. Z. Das so gewonnene Produkt war löslich in der Hitze in Alkohol und Eisessig, unlöslich hingegen in Wasser und Äther.

4·90 *mg* Substanz gaben 12·49 *mg* CO_2, 2·36 *mg* H_2O.
$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. C 69·45, H 5·38%.
Gef. C 69·52, H 5·39%.

2-Methyl-6-methoxy-1(N), 9-pyridanthron-(2').

1 *g* 3-(*p*-Methoxy-zinnamonyl)-amino-4-methyl-benzoesäure wurde in 6 *g* konzentrierter Schwefelsäure eineinhalb Stunden im schwach siedenden Wasserbade erhitzt und der beim Verdünnen mit Wasser gewonnene Niederschlag in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das 2-Methyl-6-methoxy-pyridanthron zeigte nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol im Vakuum den F. P. 312°. Es ist leicht löslich in der Hitze in Pyridin und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Benzol und Tetralin, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

3·467 *mg* Substanz gaben 9·39 *mg* CO_2, 1·47 *mg* H_2O.
$C_{18}H_{13}O_3N$ (*M* 291). Ber. C 74·23. H 4·50%.
Gef. C 73·88, H 4·74%.

p-2'-Chlor-1(N),9-pyridanthron.

1 *g* Pyridanthron wurde in 20 *g* Dichlorbenzol eingetragen und nach Zusatz von 1 *g* Phosphorpentachlorid zwei bis drei Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch wird vom Dichlorbenzol durch Wasserdampfdestillation befreit, der verbleibende dunkelgrüne Rückstand durch Sublimation gereinigt. Das 2'-Chlor-pyridanthron sublimiert in gelblichen Nadeln und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Xylol den F. P. 255° (im Vakuum). Es ist löslich in heißem Xylol und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Eisessig und unlöslich in heißem Alkohol und Äther.

3·98 *mg* Substanz gaben 10·52 *mg* CO_2, 1·11 *mg* H_2O
0·0815 *mg* „ 0·0439 *mg* AgCl.
$C_{16}H_8ONCl$ (*M* 265). Ber. C 72·32, H 3·03, Cl 13·32%.
Gef. C 72·08, H 3·12, Cl 13·32%.

Aus dem von den Vereinigten Farbenfabriken vorm. Bayer zur Verfügung gestellten Pyridanthron konnte nach demselben Verfahren ein vollständig gleiches 2'-Chlor-pyridanthron gewonnen werden, dessen Identität durch den Schmelzpunkt (F. P. 255°), Mischschmelzpunkt (F. P. 255°), durch die gleichen Lös-

lichkeitsverhältnisse, durch die Analyse und den kristallographischen Befund, den wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. Leitmeier (Wien) verdanken, erwiesen wurde. Beide Körper erwiesen sich bei der kristallographischen Untersuchung unter dem Mikroskop als völlig identisch, sie zeigten den gleichen Auslöschungswinkel von ca. 9·5°.

3·685 *mg* Substanz gaben 9·76 *mg* CO_2, 0·89 *mg* H_2O.
$C_{16}H_8ONCl$. Ber. C 72·32, H 3·03%.
Gef. C 72·25, H 2·70%.

N-Methyl-1 (N), 9-pyridanthron-(2′).

0·33 *g* Pyridanthron wurden mit 10 cm^3 10%igem Natriummethylat versetzt, mit 25 cm^3 Wasser verdünnt und unter Aufkochen in Lösung gebracht, in einem Bombenrohr mit 10 cm^3 Jodmethyl versetzt und im Schießofen 10 Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendigter Reaktion wird mit Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt mit schwefeliger Säure aufgekocht, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 98% der Theorie. F. P. 267—268°. Es ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Eisessig, löslich in der Hitze in Alkohol und schwer löslich in Benzol. Es gleicht in seinen Eigenschaften vollständig dem schon bekannten N-Methylpyridanthron und ist identisch mit dem durch Methylierung des aus Azetyl-amino-anthrachinon dargestellten Pyridanthrons gewinnbaren Methylierungsprodukte.

5·514 *mg* Substanz gaben 15·84 *mg* CO_2, 2·187 *mg* H_2O
6·257 *mg* „ „ 0·2989 cm^3 N (746 *mm* 27°).
$C_{17}H_{11}O_2N$ (*M* 261). Ber. C 78·16, H 4·21, N 5·37%.
Gef. C 78·35, H 4·44, N 5·33%.

Nitropyridanthron.

0·5 *g* Pyridanthron wurden in der gerade zur Auflösung notwendigen Menge Salpetersäure der Dichte 1·52 gelöst und nach halbstündigem Stehen in Wasser gegossen, wobei es zur Abscheidung eines gelben Niederschlages kommt, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen aus Nitrobenzol wiederholt umkristallisiert wird. Das so gewonnene Nitropyridanthron zeigt den F. P. 354—356°. Die Ausbeute betrug 93% der Theorie. Es ist leicht löslich in der Hitze in Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Chloroform, Benzol und Alkohol.

5·328 *mg* Substanz gaben 12·87 *mg* CO_2, 1·42 *mg* H_2O
4·212 *mg* „ „ 0·3528 *cm* N (740 *mm*, 19°).
$C_{16}H_8O_4N_2$ (*M* 292). Ber. C 65·75, H 2·74, N 9·59%.
Gef. C 65·88, H 2·99, N 9·73%.

Anilinopyridanthron.

0·3 *g* Nitropyridanthron wurden 7 Stunden lang mit frisch destilliertem Anilin am Rückflußkühler gekocht, nach dem Ab-

kühlen das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der in violetten Kristallen gewonnene Körper zeigte den F. P. 385—390°. Er konnte auch durch Sublimieren gereinigt werden. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

5·257 *mg* Substanz gaben 15·02 *mg* CO_2, 1·985 *mg* H_2O
6·057 *mg* „ „ 0·4292 *cm*³ N, (748 *mm*, 27°).
$C_{22}H_{14}O_2N_2$ (*M* 338). Ber. C 78·10, H 4·14, N 8·29%.
Gef. C 77·93, H 4·22, N 7·93%.

Er erwies sich als leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol und löslich in heißem Äther.

p-Toluidino-pyridanthron.

0·3 *g* Nitropyridanthron wurden mit etwa 40 *g* *p*-Toluidin 18 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Äther versetzt, der dabei abschiedene Niederschlag abfiltriert, wiederholt mit Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Er zeigte den F. P. 388—392°, kristallisierte in dunkelvioletten Nadeln und war leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol.

4·885 *mg* Substanz gaben 13·98 *mg* CO_2, 1·857 *mg* H_2O
6·742 *mg* „ „ 0·4625 *cm*³ N (747 *mm*, 26°).
$C_{23}H_{16}O_2N_2$ (*M* 352). Ber. C 78·41, H 4·55, N 7·77%.
Gef. C 78·06, H 4·25, N 7·70%.

Versuch einer Reduktion des Nitropyridanthrons.

Wurde Nitropyridanthron in 10%iger Kalilauge mit Natriumhyposulfit erwärmt, so färbte sich die Lösung zuerst intensiv violett, bei weiterem Erwärmen ging die Farbe allmählich in Rot über, wobei es zur Abscheidung eines Niederschlages kam, von dem abfiltriert wurde. Das intensiv rot gefärbte Filtrat gibt beim Neutralisieren mit Essigsäure einen roten Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren näher untersucht wurde. Er zeigte nach dem Trocknen den F. P. 364—368° und war leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. Bei dem Versuche, ihn aus Nitrobenzol umzukristallisieren, erleidet er eine vollständige Zersetzung. Die Analyse zeigt, daß bei diesem Reduktionsverfahren der Stickstoffgehalt keine beträchtliche Verminderung erfahren hat.

4·357 *mg* Substanz gaben 0·4096 *cm*³ N (751 *mm*, 24°).
$C_{16}H_{10}N_2O_2$ (*M* 262). Ber. N 10·68%.
Gef. N 10·69%.

Zum Nachweis der bei der Reduktion eventuell entstandenen Aminogruppe wird der Körper mit Benzaldehyd erwärmt, wobei er mit intensiv roter Farbe in Lösung ging. Durch Versetzen des Reaktions-

gemisches mit Äther kann ein rotbrauner Körper zur Abscheidung gebracht werden, der nach seiner Isolierung den Z. P. 232—237° zeigte. Er war leicht löslich in Essigsäure mit gelbgrüner Fluoreszenz, schwer löslich in Alkohol und Äther.

6·457 *mg* Substanz gaben 0·4508 cm^3 N (755 *mm*, 22°).

$C_{23}H_{14}N_2O_2$ (*M* 350). Ber. N 8·00%.
Gef. N 7·97%.

2,3 Dioxy-1(O), 9-anthrakumarin[10].

1·7 *g* Gallussäure und 1·5 *g* Zimtsäure wurden in 25 *g* konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden im Wasserbade bei 90° reagieren gelassen, nach dem Erkalten in 200 cm^3 Wasser gegossen und der erhaltene Niederschlag nach dem Filtrieren und gründlichen Auswaschen getrocknet. 4 *g* des so gewonnenen, außerordentlich schwer löslichen Rohproduktes wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 3—4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten am Steigrohr erhitzt, nach dem Erkalten der abgeschiedene Azetylkörper abfiltriert und aus Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das so gewonnene Diazetyl-2,3 dioxy-anthrakumarin zeigte den F. P. 263—265°. Es war leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin, löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid und schwer löslich in heißem Alkohol.

5·371 *mg* Substanz gaben 13·01 *mg* CO_2, 1·681 *mg* H_2O.

$C_{20}H_{18}O_7$ (*M* 364). Ber. C 65·93, H 3·30%.
Gef. C 66·06, H 3·50%.

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus diesem Diazetylkörper in fast quantitativer Weise das 2,3 Dioxy-anthrakumarin gewonnen werden. F. P. 392—394°.

4·785 *mg* Substanz gaben 12·05 *mg* CO_2, 1·30 *mg* H_2O.

$C_{16}H_8O_5$ (*M* 280). Ber. C 68·57, H 2·86%.
Gef. C 66·68, H 3·04%.

3-Oxy-1(O), 9-anthrakumarin[11].

Aus 1·55 *g* 3,5-Dioxybenzoesäure, 1·5 *g* Zimtsäure und 25 *g* konzentrierte Schwefelsäure wurde bei vierstündigem Erhitzen auf 90° im Wasserbade in derselben Weise, wie dies oben beim Dioxy-anthrakumarin beschrieben wurde, die Kondensation zum Rohprodukt durchgeführt. Das Rohprodukt wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durch 15 Minuten langes Erhitzen in das Azetylderivat verwandelt, das nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Tierkohle den F. P. 248—250° zeigt. Das Azetyl-3-oxy-anthrakumarin ist leicht löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol.

[10] Jakobsen und Julius, B. D. ch. G. *20*, 1887, S. 2533.
[11] Kostanecki, B. D. ch. G. *20*, 1887, S. 3142.

5·300 *mg* Substanz gaben 13·68 *mg* CO_2, 1·658 *mg* H_2O.
$C_{18}H_{10}O_5$ (*M* 306). Ber. C 70·59, H 3·27%.
Gef. C 70·40, H 3·50%.

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus dem Azetylderivat leicht das 3-Oxy-1 (O), 9-anthrakumarin vom F. P. 332 bis 334° gewonnen werden.

5·085 *mg* Substanz gaben 13·52 *mg* CO_2, 1·500 *mg* H_2O.
$C_{16}H_8O_4$ (*M* 264). Ber. C 72·73, H 3·03%.
Gef. C 72·51, H 3·30%.

4-Oxy-1 (O), 9-anthrakumarin.

In der oben beschriebenen Weise wurde aus 5 *g* Gentisinsäure, 5 *g* Zimtsäure und 125 *g* konzentrierter Schwefelsäure bei vierstündigem Erhitzen im Wasserbade auf 90° das Rohprodukt der Kondensation gewonnen. Durch Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kann das nach dem Umkristallisieren gelbe Azetylderivat vom F. P. 237—239° gewonnen werden.

4·814 *mg* Substanz gaben 12·52 *mg* CO_2, 1·485 *mg* H_2O.
$C_{18}H_{10}O_5$ (*M* 306). Ber. C 70·59, H 3·27%.
Gef. C 70·93, H 3·45%.

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus dem Azetylderivat das 4-Oxy-anthrakumarin gewonnen werden, das den F. P. 282—285° zeigte.

4·957 *mg* Substanz gaben 13·20 *mg* CO_2, 1·367 *mg* H_2O.
$C_{16}H_8O_4$ (*M* 264). Ber. C 72·73, H 3·03%.
Gef. C 72·73, H 3·08%.

Trioxy-anthrakumarin.

1·7 *g* Gallussäure und 1·7 *g* *m*-Oxy-zimtsäure wurden in 30 *g* konzentrierter Schwefelsäure durch sechsstündiges Erhitzen auf 60° kondensiert. Der Niederschlag des Rohproduktes wurde durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure, dann in der üblichen Weise durch Azetylierung gereinigt, wobei das nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid farblose Triazetylderivat vom F. P. 280—282° gewonnen werden konnte.

4·900 *mg* Substanz gaben 11·27 *mg* CO_2, 1·600 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{14}O_9$ (*M* 422). Ber. C 62·56, H 3·32%.
Gef. C 62·73, H 3·65%.

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus diesem Triazetylderivat leicht das reine Trioxy-anthrakumarin vom F. P. 388° gewonnen werden, das sich bis jetzt aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ.

4·757 *mg* Substanz gaben 11·30 *mg* CO_2, 1·271 *mg* H_2O.
$C_{16}H_8O_6$ (*M* 296). Ber. C 64·86, H 2·70%.
Gef. C 64·78, H 2·99%.

Über den Diphenyloxyazetaldehyd

Von

Ernst Zerner und Helene Goldhammer

Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor mehreren Jahren hat der eine [1] von uns die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester studiert und hiebei festgestellt, daß die Anlagerung der Organomagnesiumverbindung zunächst an dem einen Stickstoff der Diazogruppe erfolgt. Daraus wurde auch auf die Richtigkeit der zuerst von Angeli[2] und Thiele[3] aufgestellten offenen Formel der aliphatischen Diazoverbindungen geschlossen, die ungefähr gleichzeitig und durch die analoge Reaktion an anderen Beispielen von Forster und Cardwell[4] bestätigt wurde. Später ist übrigens von Staudinger[5] die offene Formel auch noch durch verschiedene andere Reaktionen bewiesen worden.

Die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Diazoessigester führt z. B. zum Methylhydrazon des Glyoxylsäureesters, wobei überraschenderweise die Estergruppe unangegriffen bleibt. Im Falle des Phenylmagnesiumbromids wird auch die Carboxyäthylgruppe angegriffen und man erhält das Phenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds. (I).

Um die Struktur dieses Körpers vollständig sicherzustellen, haben wir ihn auf andere Art synthetisch hergestellt. Wir gingen von der Benzilsäure aus, deren alkoholisches Hydroxyl durch Methylierung oder Azetylierung geschützt wurde. Die Methyl- bzw. Azetylbenzilsäure wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und dieses nach Rosenmund und Zetsche[6] katalytisch hydriert. Bei der Hydrierung wird bereits durch die hydrolysierende Wirkung der Salzsäure ein großer Teil des Methoxyls bzw. Azetyls abgespalten, so daß ein Gemisch von Diphenyloxyazetaldehyd und dessen Methyl- bzw. Azetylderivat entsteht. Dieses Gemisch wird dann zur Gänze hydrolysiert und der Aldehyd in das Phenylhydrazon übergeführt.

---

[1] Zerner, Monatsh. Chem. *34*, S. 1609 und 1631, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *122*, 1913, S. 1609 und 1631.

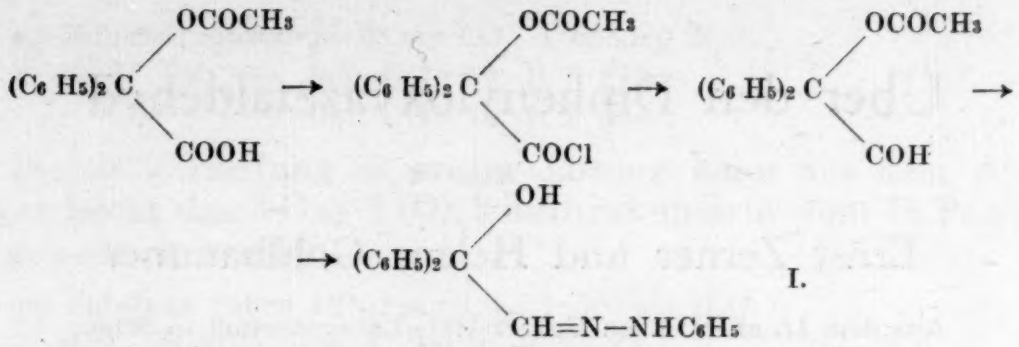
[2] Ber. D. chem. G. *44*, S. 2522 und 3336.

[3] R. A. L. *20*, S. 626.

[4] Journ. Chem. Soc. London *103*, S. 86.

[5] Ann. chim. *5*, S. 87.

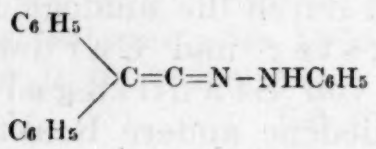
[6] Ber. D. ch. G. *54*, S. 425.



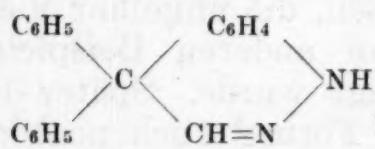
I.

Das so erhaltene Phenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds, dessen Konstitution auf Grund der oben erwähnten Synthese einwandfrei festgestellt ist, erwies sich als vollständig identisch mit dem aus Diazoessigester und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Körper.

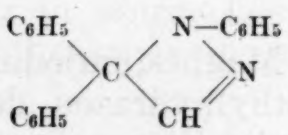
Bei der Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure auf diesen Körper wird eine um 1 Mol Wasser ärmere Substanz erhalten, für deren Struktur drei Möglichkeiten offen sind (II), (III), (IV).



II.



III.



IV.

IV. ist von vornherein unwahrscheinlich, da sich hiebei ein viergliedriger Ring bilden müßte. Da aber auch das Methylphenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds mit verdünnter Schwefelsäure einen roten, allerdings nicht kristallisierbaren Körper liefert, erscheint IV ausgeschlossen.

Um zwischen II und III zu entscheiden, wurde der rote Körper zunächst oxydiert, wobei jedoch als einziges faßbares Produkt Benzophenon erhalten wurde, das aus beiden Substanzen entstehen kann.

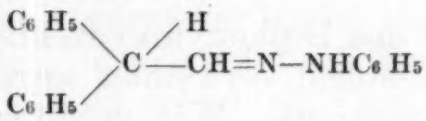
Hingegen zeigt die Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig, daß nur Struktur II in Frage kommt. Bei dieser Reaktion tritt nämlich eine Aufspaltung ein und es wird eine farblose stickstofffreie kristallisierende Substanz erhalten, während als zweites Spaltprodukt Phenylhydrazin entsteht, welches in Lösung bleibt. Die Analyse des kristallisierenden Körpers ergibt die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O$, die Molekulargewichtsbestimmung die doppelte Molekulargröße. Es handelt sich um ein Dimeres des Diphenylketens. Staudinger[7] hat eine Reihe von solchen Polymeren erhalten, die er größtenteils nicht weiter untersucht hat. Drei Produkte bezeichnet er auf Grund einer ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung als dimer, doch ist unser Produkt mit keinem derselben identisch.

[7] Ber. D. ch. G. *44*, S. 530; Liebigs Ann. *384*, S. 109.

Bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali erhalten wir aus $C_{28}H_{20}O_2$ in reichlicher Menge Diphenylessigsäure, wie von einem Polymeren des Diphenylketens zu erwarten ist.

Der rote Körper stellt also das Phenylhydrazon des Diphenylketens dar, das bekanntlich nicht direkt aus den Komponenten erhalten werden kann, da Phenylhydrazin sich nicht mit Ketenen kondensiert, sondern an sie addiert.

Daß der rote Körper sicherlich Struktur II besitzt, wird auch durch die katalytische Hydrierung desselben erwiesen, bei der man in guter Ausbeute als einziges kristallisierendes Produkt das Phenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds erhält (V).



V.

Da Diphenylketen mit Zinkstaub und Eisessig, wie schon bekannt, ein gemischtes Anhydrid liefert, sich aber nicht polymerisiert, so ist die Reaktion nur so zu erklären, daß der rote Körper zunächst polymerisiert und erst dann aufgespalten wird. Bemerkenswert ist schließlich, daß der Zinkstaub für die Führung der Reaktion im oberwähnten Sinn nötig ist. Kocht man den roten Körper mit Eisessig allein, so wird gleichfalls ein stickstofffreies Produkt und Phenylhydrazin erhalten, jedoch ist ersteres nur in sehr schlechter Ausbeute und zweifelhaft kristallinisch zu erhalten und ist bestimmt von dem durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig gewonnenen Dimeren des Diphenylketens verschieden. Es ist ja aus den Arbeiten Staudingers[8] bekannt, daß die Ketene je nach Zugabe eines Kondensationsmittels in verschiedener Art polymerisiert werden.

Experimenteller Teil.

Chlorierung der Methyl- und Azetylbenzilsäure.

10 *g* der nach der Vorschrift von Klinger[9] dargestellten Methylbenzilsäure wurden in absolutem Äther gelöst, tropfenweise mit einem Überschuß von Thionylchlorid versetzt und nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaktion eine halbe Stunde lang am Wasserbad erwärmt. Nach Vertreibung des Äthers und überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurde der gelbliche kristallinische Rückstand in trockenem Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Weiße Nadeln vom F. P. 89—90°.

0·3204 *g* Substanz gaben 0·1737 *g* AgCl.
Ber.: Cl 13·61%.
Gef.: Cl 13·42%.

0·1603 *g* Substanz gaben 0·1412 *g* AgJ.
Ber.: CH_3O 11·9%.
Gef.: CH_3O 11·64%.

[8] Staudinger: Die Ketene.
[9] Liebigs Ann. *390*, S. 374.

Die nach der Vorschrift von Herzig und Schleifer[10] dargestellte Azetylbenzilsäure wurde in genau der gleichen Weise chloriert. Weiße Nadeln vom F. P. 91°.

0·2402 *g* Substanz gaben 0·1207 *g* AgCl.

Ber.: Cl. 12·29%.

Gef.: Cl 12·43%.

Die Chloride sind an der Luft ziemlich beständig, zersetzen sich aber leicht in feuchten Lösungsmitteln, insbesondere bei schwachem Erwärmen.

Diphenyloxyazetaldehyd.

Zur Darstellung des Diphenyloxyazetaldehyds wurde immer das Azetylbenzilsäurechlorid verwendet wegen der leichteren Abspaltbarkeit der Azetylgruppe. Wir arbeiteten nach der bekannten Vorschrift von Rosenmund und Zetsche[11] mit der einzigen Änderung, daß wir als Katalysator anstatt auf Baryumsulfat auf Tierkohle niedergeschlagenes Palladium benutzten. Nach vollendeter Hydrierung (6—8 Stunden) wurde das filtrierte Reaktionsprodukt mit Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbliches, chlorfreies Produkt von angenehmem, süßlichem Geruch, welches sich der Analyse nach als ein Gemisch des Diphenyloxyazetaldehyds mit seinem Azetylderivat erwies. Zur vollständigen Abspaltung der Azetylgruppe wurde das Produkt längere Zeit mit 1%iger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung fällt der Aldehyd in feinen weißen Nadeln aus. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther. Am besten läßt er sich aus heißem Wasser umkristallisieren und zeigt nach mehrmaliger Kristallisation den konstanten F. P. 154—155°.

Der Aldehyd gibt sämtliche Farbenreaktionen, die Zerner[12] beim Phenylhydrazon beobachtet hatte, insbesondere die Rotfärbung mit konzentrierter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure.

0·1283 *g* Substanz gaben 0·3735 *g* CO_2 und 0·0671 *g* H_2O.

Ber.: $C_{14}H_{12}O_2$: C 79·24, H 5·66%.

Gef.: C 79·42, H 5·85%.

Phenylhydrazon.

Die Darstellung des Phenylhydrazons stößt auf gewisse Schwierigkeiten. Wir arbeiteten schließlich folgendermaßen: Der Aldehyd wird in alkoholischer Lösung 20 Stunden lang mit überschüssigem Phenylhydrazin gekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine rote Schmiere, aus welcher durch Verreiben mit eisgekühltem Alkohol geringe Mengen einer kristalli-

[10] Liebigs Ann. *422*, S. 326.

[11] Ber. D. ch. G. *54*, S. 425, und *51*, S. 578.

[12] l. c.

sierten Substanz abgetrennt werden konnten. Die Kristalle schmolzen bei 132°, und der Mischschmelzpunkt mit dem aus Phenylmagnesiumbromid und Diazoessigester gewonnenen Körper ergab keine Depression.

0·1523 *g* Substanz gaben 0·4417 *g* CO_2 und 0·0837 *g* H_2O.

Ber.: $C_{20}H_{18}ON_2$: C 79·47, H 5·96%.

Gef.: C 79·12, H 6·15%.

Es sei bemerkt, daß die Hydrazonbildung mit verschiedenen substituierten Hydrazinen, wie Paranitrophenylhydrazin und Methylphenylhydrazin, nicht zu kristallisierten Produkten führte.

Leichter als die Hydrazone lassen sich andere Derivate des Diphenyloxyazetaldehyds kristallinisch gewinnen. Mit Natriumbisulfit gibt der Aldehyd sofort eine gut kristallisierende Verbindung (sehr leicht löslich in Wasser). Das Oxim wird durch längeres Erwärmen in wässeriger Lösung mit etwas überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumazetat in guter Ausbeute erhalten und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den F. P. 127°.

0·1379 *g* Substanz gaben 0·3758 *g* CO_2 und 0·0738 *g* H_2O.

Ber.: C 74·01, H 5·72%.

Gef.: C 74·35, H 5·98%.

Das in analoger Weise aus Aldehyd, Semikarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium dargestellte Semikarbazon wurde gleichfalls durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und schmolz nachher bei 144°.

0·1174 *g* Substanz gaben 0·2875 *g* CO_2, 0·0599 *g* H_2O.

Ber.: C 66·92, H 5·59%.

Gef.: C 66·81, H 5·71%.

Durch Aufkochen des Phenylhydrazons mit verdünnter Schwefelsäure gelangt man zu dem um ein Wasser ärmeren roten Körper. Auch das Methylphenylhydrazon, ein öliges Produkt, ergibt, so behandelt, ein rotes Öl, welches nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Oxydation des roten Körpers.

2 *g* des Körpers, in Azeton aus der Bisulfitverbindung gelöst, wurden in der Wärme nach und nach mit 18·5 *g* Kaliumpermanganat versetzt. Es schied sich reichlich Braunstein ab, von dem abfiltriert wurde. Er wurde zuerst mit Azeton, dann mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand der Azetonlösung wurde bald fest und schmolz unscharf bei 41°. Gewicht dieses Rückstandes ca. 1 *g*. Er wurde aus Ligroin umkristallisiert. Lange Nadeln vom F. P. 46—47°. Der Mischschmelzpunkt mit Benzophenon anderer Provenienz (F. P. 47—48°) zeigte keine Depression. Der wässerige Auszug des Braunsteins wurde nach dem Einengen mit Schwefelsäure versetzt und hierauf ausgeäthert. Der Ätherrück-

stand roch stark nach Essigsäure. Nachdem diese im Vakuum durch Kalk absorbiert war, blieben nur wenige Nädelchen zurück, die gleichfalls aus Benzophenon bestanden.

Es wurden auch Oxydationen mit Kaliumpermanganat in wässeriger Suspension und in Pyridinlösung versucht, die aber kein anderes Resultat ergaben.

Reduktion des roten Körpers.

2 *g* des roten Körpers wurden in Eisessig gelöst und mit 6 *g* Zinkstaub und einigen Tropfen Salzsäure wenige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde während des Kochens farblos, beim Erkalten trat orangerote Färbung auf. Die Lösung zeigte deutlich blaue Fluoreszenz. Es wurde vom überschüssigen Zinkstaub abgegossen und dieser noch zweimal mit Eisessig ausgekocht. Die vereinigten Eisessiglösungen wurden in die fünffache Menge Wasser gegossen. Es entstand eine weiße ölige Trübung, die sich zu einem festen Klumpen zusammenballte. Die Lösung wurde ausgeäthert, mit Kalilauge und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther im Vakuum verdampft und das resultierende Öl in Alkohol gelöst und mit einer Spur Wasser versetzt. Es schieden sich nach längerer Zeit weiße Kriställchen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten F. P. 113—114° zeigten. Die Ausbeute war sehr schlecht, aus 2 *g* rotem Körper bekam man kaum 0·1 *g* Kristalle. Der Körper kristallisierte sehr schwer und schied sich meistens aus der alkoholischen Lösung in Öltröpfchen ab, die erst nach mehrtägigem Stehen kristallinisch erstarrten. Bei späteren Versuchen wurde das Öl zuerst immer angeimpft und zu einem kristallinischen Brei erstarren gelassen, ehe es aus Alkohol und Wasser umkristallisiert wurde.

6·73 *mg* Substanz gaben 21·33 *mg* CO_2 und 3·16 *mg* H_2O.
Ber.: $C_{14}H_{10}O$: C 86·60, H 5·15%.
Gef.: C 86·46, H 5·25%.

0·1054 *g* Substanz gaben 0·3335 *g* CO_2 und 0·0473 *g* H_2O.
Ber.: C 86·60, H 5·15%.
Gef.: C 86·32, H 5·02%.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:
0·0626 *g* Substanz, in 20 cm^3 Benzol gelöst, gaben eine Depression von 0·05°.
Ber.: $C_{28}H_{20}O_2$ 388.
Gef.: 362.

Die wässerige saure Lösung, die Fehlingsche Lösung reduzierte, wurde zur Trockne eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, von den unlöslichen Zinksalzen abfiltriert, noch einmal mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum verdunsten gelassen und das Öl in Alkohol aufgenommen und mit wässeriger, schwach essigsaurer Glukoselösung versetzt. Nach einstündigem Erwärmen am Wasserbad

und 12stündigem Stehen schieden sich bräunliche Kristalle ab, die bei 134° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit *a-d*-Glukosephenylhydrazon zeigte keine Depression, so daß dadurch Phenylhydrazin als zweites Spaltprodukt bei der Reduktion festgestellt wurde.

Verseifung des Polymeren.

½ *g* des Körpers vom F. P. 113—114° wurde mit alkoholischer Kalilauge 10 Stunden lang gekocht. Die verseifte Lösung wurde zuerst alkalisch ausgeäthert, angesäuert und sauer ausgeäthert. Es resultierten gelbliche Kristalle vom F. P. 146°, die sich als Diphenylessigsäure erwiesen.

Hydrierung des roten Körpers.

0·5 *g* roter Körper wurde in viel Benzol gelöst und in der Schüttelente bei Zimmertemperatur 12 Stunden lang hydriert. Als Katalysator wurde auf Tierkohle niedergeschlagenes Palladium benutzt. Der nach dem Verdunsten des Benzols resultierende Kristallbrei zeigte nach dem Reinigen den F. P. 136—137° und erwies sich als identisch mit dem Phenylhydrazon des Diphenylazetaldehyds. Die bei dieser Reaktion entstehenden Schmieren dürften ein Gemisch mit einem Produkt darstellen, welches seine Entstehung einer weitergehenden Hydrierung verdankt.

Einwirkung von kochendem Eisessig allein.

0·5 *g* roter Körper wurde in Eisessig gelöst und einige Minuten lang gekocht. Die rote Lösung entfärbte sich nicht, es erfolgte nur ein Farbenumschlag von Rot in Rotbraun. Auch die Zugabe von Zinkazetat bewirkte keine Veränderung. Die erkaltete Eisessiglösung wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei ein bräunlicher Niederschlag ausfiel, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol- und Petroläther den F. P. 136° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher gewonnenen Polymeren vom F. P. 113—114° zeigte eine starke Depression; die beiden Körper waren also nicht identisch. Als zweites Spaltprodukt wurde wiederum in der gleichen Weise Phenylhydrazin nachgewiesen.

Einwirkung von Eisessig und Salzsäure.

1 *g* roter Körper wurde in Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure einige Minuten lang gekocht. Die Lösung entfärbte sich wiederum nicht und beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser fiel ein weißer Niederschlag aus, der mit dem früher besprochenen stickstofffreien Körper identisch war. Der Körper zeigte ebenfalls den F. P. 137° und der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Die Ausbeuten waren so schlecht und die Reinigung äußerst schwer, so daß die erhaltenen Analysenwerte

sich nicht gut verwenden ließen. Da die beiden Polymeren mit keinem der von Staudinger gefundenen Körper übereinstimmten, dachten wir ursprünglich, daß vielleicht ein Gemisch verschiedener Polymeren vorliege, wie auch Staudinger[13] angibt, daß er bei einer Reaktion ein Gemisch von 2 Polymeren bekomme. Er trennt sie auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten, was sich aber in unserem Fall nicht anwenden ließ, da die Körper in fast allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, sehr leicht löslich sind. Aber auch die Versuche, sie mit Hilfe von Petroläther in zwei Komponenten zu zerlegen, führten zu keinem Resultat. Zu erwähnen wäre noch, daß sich der Körper vom F. P. 137° in den von 114° umwandeln läßt, da die rotbraune Eisessiglösung desselben bei Zusatz von Zinkstaub sofort entfärbt wird und beim weiteren Verarbeiten den bei 114° schmelzenden Körper liefert.

[13] Ber. D. ch. G. *44*, S. 530.

Die potentiometrische Titration von Merkuroion mit Ammonoxalat und ihre Anwendung auf die Bestimmung von Chromat

Von

Carl Mayr und Georg Burger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Quecksilberelektrode fand schon mehrfach zu potentiometrischen Titrationen Verwendung. So z. B. titrierten J. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzyl[1] Jodid, Zyanid, Sulfid und Thiosulfat unter Verwendung von gestellter Merkurichloridlösung als Titerflüssigkeit. Zur Titration von Chlorid und Bromid wandten dieselben Autoren eine Lösung von Merkuronitrat an und fanden in Übereinstimmung mit D. W. Treadwell und L. Weiss[2], daß eine Bestimmung von Bromid neben Chlorid nicht durchführbar ist. Anderseits wurde zur Titration von Merkuriion von E. Zintl und G. Rienäcker[3] die Reduktion desselben mit Titantrichlorid in essigsaurer Lösung herangezogen. Dieselben Forscher[4] ersetzten schließlich das Titantrichlorid durch Chromchlorür, wobei eine Reduktion bis zum Metall auch in verhältnismäßig stark saurer Lösung bei Gegenwart von genügend Chlorid erfolgt. R. Müller und O. Benda[5] titrierten ferner Merkurinitrat mit $n/10$ Rhodanammonlösung und erhielten dabei sehr genaue Resultate und heben hervor, daß in stark saurer Lösung der Potentialsprung weitaus deutlicher ausgeprägt ist als in neutraler Lösung, ferner oxydieren sie die Quecksilberlösung vor der Titration mit Kaliumpermanganat, da die Gegenwart von Merkuroionen die Resultate ungenau oder unbrauchbar macht.

Im folgenden versuchten wir die Titration von Quecksilberionen mit Ammonoxalat durchzuführen, wobei sich herausstellte, daß Merkuriionen unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen mit Ammonoxalat nicht titrierbar sind, während hingegen die Titration von Merkuroionen zu Resultaten führen, welche mit den elektrolytisch gefundenen Quecksilberwerten sehr gut übereinstimmen. Die potentiometrisch erhaltenen Werte bleiben gegenüber den elektrolytisch gefundenen stets um einige

[1] J. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzyl, Rec. trav. chim. *42*, 1923, S. 1555.
[2] D. W. Treadwell und L. Weiss, Helv. chim. Acta 2, 1911, S. 680.
[3] E. Zintl und G. Rienäcker, Z. anorg. Chem. *155*, 1926, S. 84.
E. Zintl und G. Rienäcker, Z. anorg. Chem. *161*, 1927, S. 385
[5] R. Müller und O Benda, Z. anorg. Chem. *134*, 1924, S. 102.

Zehntelmilligramm zurück, da durch die Titration nur die Merkuroionen erfaßt werden, während bei der Elektrolyse auch die in der Lösung enthaltenen Merkuriionen zur Abscheidung gelangen. In über metallischem Quecksilber aufbewahrten Merkuronitratlösungen ist diese Differenz zwischen Titrations- und Elektrolysenwerten sehr gering, da nach Bestimmungen von E. Abel[6] die Konstante $\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]}$ 235 beträgt.

Diese geringen, dem Gleichgewicht entsprechenden Mengen von Merkuriionen beeinflussen den Umschlagspunkt in keiner Weise; steigert man jedoch die Menge Merkuriion durch Zusatz von Merkurinitrat, so wird mit zunehmender Konzentration der Merkuriionen der Potentialsprung immer undeutlicher, bis schließlich bei einem Gehalt von ungefähr 1% Merkuriion, auf Gesamtquecksilbermenge berechnet, ein Sprung nicht mehr zu beobachten ist. R. Müller und O. Benda[7] heben, wie schon erwähnt, die Deutlichkeit des Potentialsprunges in stark saurer Lösung hervor, während bei der vorliegenden Titration des Merkuroions mit Ammonoxalat gerade das Gegenteil der Fall ist. Stumpft man die Mineralsäure durch Zusatz von Natriumazetat bis zum Farbenumschlag von Methylorange ab, so erhält man einen nur undeutlichen Sprung an unrichtiger Stelle, was wahrscheinlich mit der bei dieser Wasserstoffionenkonzentration eintretenden Hydrolyse in ursächlichem Zusammenhang stehen dürfte. Setzt man nun dieser Lösung pro Titrationsvolumen (ca. 300 cm^3) bis zu 1 cm^3 Salpetersäure (Dichte 1·2) zu, so erhält man ausgeprägte Potentialsprünge (s. angeführtes Beispiel). Größere Säurekonzentrationen führen zur Verflachung der Titrationskurve, bis schließlich ein Wendepunkt nicht mehr zu konstatieren ist. In ähnlicher Weise wirkt auch ein größerer Zusatz von Neutralsalz. 3 g Natriumnitrat pro Titrationsvolumen zugesetzt, läßt jedoch den Sprung noch deutlich erkennen, was für die später erwähnte Anwendung der Titration zur Bestimmung des Chroms in Chromeisenstein von Bedeutung ist.

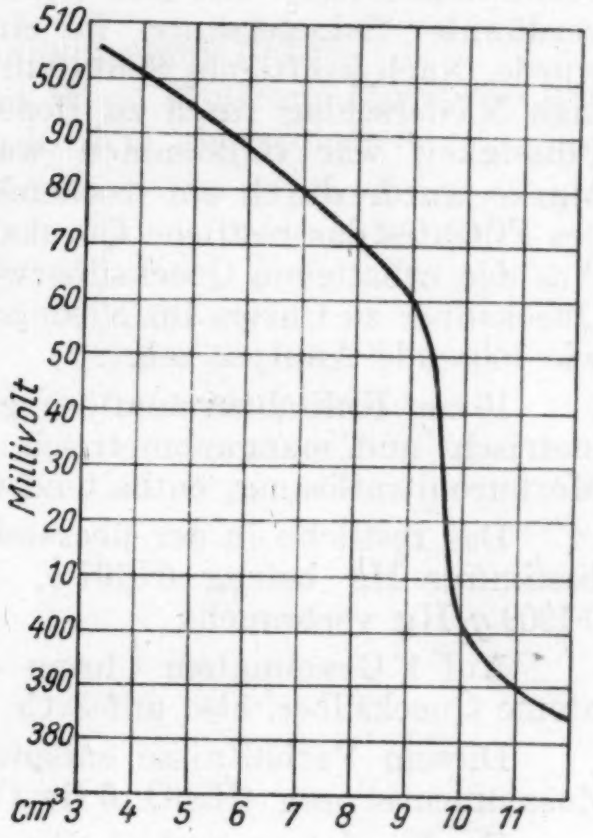
Zur Titration selbst verwendeten wir eine $n/10$ Ammonoxalatlösung, welche durch Einwägen von reinstem Ammonoxalat bereitet und deren Wirkungswert durch Titration mit Kaliumpermanganat überprüft und zu 0·9993 gefunden wurde. Die Merkuronitratlösung wurde durch Auflösen von Merkuronitrat Merck p. a. unter Zugabe von etwas Quecksilber bereitet. Ihr Gesamtgehalt an Quecksilber wurde jeweils durch doppelt ausgeführte Elektrolyse festgestellt. Zur Ausführung der Titration wurde ein aliquoter Teil der Lösung (ungefähr 0·2—0·3 g Quecksilber enthaltend) auf 300 cm^3 verdünnt und die eingetauchte amalgamierte Platinelektrode gegen den positiven Pol der Poggendorfschen Kompensationsanordnung geschaltet. Als Indikatorelektrode stand die gesättigte Kalomelelektrode in Ver-

[6] E. Abel, Z. anorg. Chem. 26, 1901, S. 376.
[7] R. Müller und O. Benda, l. c.

wendung, welche mit der Titrationselektrode mittels eines mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllten Hebers leitend verbunden war.

Titration:

cm^3 Ammonoxalat $f = 0{\cdot}9993$	abgelesene E.M.K. in Millivolt	$\frac{\Delta \text{ E.M.K.}}{\Delta\ cm^3}$
0·0	508	—
50.	495	2·6
9·0	461	8·5
9·5	439	44
9·7	418	105
9·8	411	70
10·0	401	50
10·5	394	14



Der Sprung liegt bei 9·75 cm^3, entsprechend 0·1955 g Hg. Mittelwert aus zwei Elektrolysen 0·1958 g Hg.

Die Titration kann auch unter Gegenschaltung des Umschlagpotentials ausgeführt werden; der Wert des Umschlagpotentials ist jedoch von der Azidität der Lösung und der Menge des zugesetzten Neutralsalzes etwas abhängig. Zu erwähnen wäre noch, daß die Elektrode nach mehreren Titrationen nicht mehr anspricht und neu amalgamiert werden muß.

Im folgenden versuchten wir nun, diese Merkurotitration auf die Bestimmung von Chrom und Wolfram anzuwenden. Was die Bestimmung des Chroms anlangt, gingen wir von der Reaktionsgleichung

$$K_2CrO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = 2\,KNO_3 + Hg_2CrO_4$$

aus. Die erstlich durchgeführten Bestimmungen ergaben unter Zugrundelegung obiger Reaktionsgleichung vollkommen falsche Resultate, was dadurch erklärt wird, daß unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht neutrales Merkurochromat, sondern ein basisches Salz gebildet wird. Um nun zu erkennen, ob der entstehende Niederschlag von Merkurochromat unter den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen konstante Zusammensetzung aufweist, wurden zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen unternommen, welche alle auf eine konstante

Zusammensetzung des Niederschlages hinwiesen. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß eine neutrale Kaliumchromatlösung in kleinem Volumen (10—20 cm^3) mit verschieden großem Überschuß an schwach saurer Merkuronitratlösung von bekanntem Gehalt mit und ohne Zusatz von Natriumnitrat und verdünnter Salpetersäure in einem 200 cm^3 Meßkolben gefällt wurde. Nach kräftigem Schütteln setzte sich der dunkelrote, körnige Niederschlag rasch zu Boden, und die darüber stehende Flüssigkeit war vollkommen wasserhell. Nach Aufgießen zur Marke wurde durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 cm^3 des Filtrates das restliche Quecksilber potentiometrisch bestimmt. Aus den erhaltenen Quecksilberwerten wurde das Verhältnis von Quecksilber zu Chrom im Niederschlag 3 Cr zu 7 Hg errechnet, wie folgende Analyse zeigt:

10 cm^3 Kaliumchromatlösung, enthaltend 0·02124 g Cr (gravimetrisch und manganometrisch ermittelt), wurden mit 10 cm^3 Merkuronitratlösung, enthaltend 0·5016 g Hg, versetzt.

Das restliche in der überstehenden Lösung potentiometrisch bestimmte Hg betrug 0·3107 g. Daher wurden für 0·02124 g Cr 0·1909 g Hg verbraucht.

Auf 1 Grammatom Chrom entfallen demnach 2·33 Grammatome Quecksilber, also auf 3 Cr — 7 Hg.

Diesem Verhältnisse entspräche etwa ein Niederschlag der Zusammensetzung ($Hg_2O \cdot 6\,Hg_2CrO_4$).

Fr. Fichter und G. Oesterheld[8], die sich mit der Untersuchung von Mercurochromat beschäftigten, kamen infolge geänderter Versuchsbedingungen zu anderen Resultaten.

Aus dem Verhältnis 7 Hg zu 3 Cr ergibt sich, daß 1 g Hg 0·1111 g Cr entspricht.

Unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses wurden im folgenden die Titrationen von Chromatlösung, Bichromatlösung und Chromeisenstein durchgeführt.

1. Chromatlösung: gravimetrisch . . . . . 0·0477 g Cr
   potentiometrisch 0·4292 g Hg, entsprechend . 0·0477 g Cr
2. Bichromatlösung: gravimetrisch . . . . . 0·0199 g Cr
   potentiometrisch 0·1724 g Hg, entsprechend . 0·0192 g Cr

3. Chromeisenstein: 0·0595 g feinst gepulvertes und gebeuteltes Mineral wurden mit 1 g Natriumsuperoxyd unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde mit ungefähr 80 cm^3 heißem Wasser digeriert, vom Eisenhydroxyd abfiltriert und zur feuchten Salzmasse eingedampft. Dann wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salpetersäure bis zum Farbenumschlag (auf Bichromat) neutralisiert. Hierauf wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, um die Kohlensäure vollständig zu entfernen, und in einen 200-cm^3-Meßkolben filtriert. Diese Lösung, deren Volumen

[8] Fr. Fichter und G. Oesterheld, Z. anorg. Chem. *76*, 1912, S. 347.

15 cm^3 nicht überschreiten soll, wurde nun mit 20 cm^3 Merkuronitratlösung, enthaltend 0·9182 g Hg, versetzt und in oben beschriebener Weise weiter behandelt. Nach potentiometrischer Titration des restlichen Quecksilbers ergab sich nun die vom Chrom verbrauchte Quecksilbermenge zu 0·2144 g Hg, entsprechend 39·48% Cr.

Die gravimetrische Bestimmung ergab 39·18% Cr.

Die Versuche, auf analogem Wege Wolfram, Molybdän und Vanadin zu bestimmen, sind noch nicht abgeschlossen.

Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak

Von

Leopold Schmid und Michael Karl Zacherl

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Nach wechselnden Vorstellungen, die man sich vom Aufbau der Polysaccharide machte, wird gegenwärtig die Auffassung von einer mizellaren Struktur von seiten K. H. Meyers und H. Marks[1] sehr stark betont. Auch Seide und Kollagen lassen sich nach Äußerung dieser Autoren zwanglos in ähnlichem Sinne deuten. Hauptvalenzverknüpfung im Kettenbau scheint nach H. Staudingers[2] zahlreichen Versuchen an Zellulose und Polyoxymethylenen vorzuliegen. Um so auffälliger erscheint das Verhalten des Inulins in flüssigem Ammoniak. Denn daran mehrfach durchgeführte Bestimmungen der Teilchengröße lassen nach Versuchen (Ber. D. ch. G. *58*, S. 1968, und *59*, S. 1159) den sicheren Schluß zu, daß die Teilchengröße 320 im Durchschnitt beträgt. Dabei erscheint die Bemerkung wesentlich, daß die Überführung von festem Inulin in eine Ammoniaklösung vollständig umkehrbar durchzuführen ist.

Das Verhalten des Inulins legt es ja nahe, die Teilchengröße ähnlicher Substanzen in flüssigem Ammoniak zu bestimmen, wozu die Stärke als überaus interessantes Versuchsmaterial heranzuziehen wäre. Leider machen die Löslichkeitsverhältnisse beim F. P. des Ammoniaks eine kryoskopische Untersuchung unmöglich. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, an Stelle kryoskopischer Messungen an Stärke durch andere Versuche das Problem beleuchten zu können. Tatsächlich sind Inulin und Glykogen derzeit die einzigen Vertreter, bezüglich welcher Bestimmungen der Teilchengröße im genannten Lösungsmittel ausgeführt wurden.

In Berücksichtigung des Vorliegens nur vereinzelter Beobachtungen einer so kleinen Teilchengröße könnte man den Einwand erheben, daß diese Teilchengröße nur eine scheinbare sei, was natürlich in verschiedenen Möglichkeiten seinen Grund haben könnte. Eine dieser möglichen Ursachen könnte darin liegen, daß die hochmolekularen Teilchen unter dem Einfluß der bedeutend dissoziierenden Kraft des Ammoniaks zu einer Nebenvalenzbindung veranlaßt werden, unter Bildung von Verbindungen der Form $C_n H_{2n} O_n . (NH_3)_x$. Versuche, die zu dieser Frage Stellung nehmen, sind im Gange und sollen anderenorts mitgeteilt werden. Ein weiterer Einwand könnte in der Form erhoben

[1] K. H. Meyer und H. Mark, Ber. D. ch. G. *61*, S. 593.
[2] H. Staudinger und Bondy, Ann. Physik. *18*, S. 468.

werden, daß diese eventuell vorliegenden Ammonate nun ihrerseits eine elektrolytische Dissoziation im Sinne eines weiteren elektrolytischen Zerfalles erfahren könnten. So wäre ein Vortäuschen kleiner Teilchen wohl denkbar. Um dieser Frage in entscheidender Weise begegnen zu können, erschien uns die Methodik der Leitfähigkeitsmessung am geeignetsten.

Diese Leitfähigkeitsmessungen wurden in erster Linie am Inulin, in weiterer Folge am Glykogen, Glukose und Mannit ausgeführt. Leitfähigkeitsbestimmungen an Ammoniak wurden wohl ausgeführt von Franklin und Kraus, die an dem von ihnen bereiteten Lösungsmittel die Leitfähigkeit $\varkappa = 1 \cdot 10^{-8}$ messen konnten. Bei diesen Versuchen diente ihnen eine besondere Apparatur, die wir aber nicht in Verwendung nehmen wollten, da wir ja das Lösungsmittel nach gleichen Bedingungen der Reindarstellung untersuchen mußten, wie dies bei den Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt wurde. Wir erhielten ein Ammoniak nach dem im Versuchsteil näher beschriebenen Verfahren, das eine Leitfähigkeit $\varkappa = 8 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$ hatte. Daß die Apparatur unseren Anforderungen vollauf entsprach, geht aus der Tatsache hervor, daß in derselben aufbewahrtes Ammoniak auch nach 16 Stunden unveränderte Leitfähigkeit wie zu Anfang der Versuchsserie zeigte. Die Methodik der Leitfähigkeitsmessung war im wesentlichen ähnlich derjenigen, wie sie an wässerigen Lösungen ausgeführt wird, jedoch mit dem einen Unterschied, daß das verwendete Ammoniak namentlich vor Berührung mit Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt werden muß. Naturgemäß sind auch an die Reinheit des Lösungsmittels höchste Anforderungen zu stellen, die, wie im Versuchsteil ausgeführt wird, weitestmögliche Berücksichtigung gefunden haben. Soweit das Lösungsmittel.

Bei der Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes hielten wir uns an die von F. Kohlrausch in seinem Lehrbuch der praktischen Physik angegebenen Werte für eine $n/50$ Kaliumchloridlösung.

Inulin.

Bezüglich des Inulins ist erwähnenswert, daß es nie ganz aschefrei zu beziehen ist, daß sogar das aus Wasser mit Alkohol gefällte und mit Äther getrocknete Produkt immer einige Zehntelprozente Asche enthält. Zu unseren Bestimmungen verwendeten wir sowohl dieses als auch ein Präparat, welches durch Auflösen in Ammoniak von den letzten Spuren Asche befreit wurde. Für die letztgenannte Substanz wurde als Wert für die spezifische Drehung gefunden $[\alpha]_D^{17} = -38 \cdot 46^0$.

Die Bereitung der Inulinlösung wurde selbstverständlich unter den gleichen Kautelen durchgeführt wie die Bereitung des Lösungsmittels. Die Bestimmungen selbst wurden nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen. Eine Bestimmung möglichst nahe

dem Schmelzpunkt des Ammoniaks. Der bei —69° ausgeführte Versuch ergab nun, daß die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels gegenüber der Lösung keinen Unterschied aufweist. Die folgenden Versuche wurden im Hinblick darauf ausgeführt, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zu studieren. Mit zunehmender Temperatur war in dem von uns untersuchten Bereich eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit des Lösungsmittels festzustellen, womit gleichzeitig auch eine entsprechende Zunahme der Leitfähigkeit der Lösungen konform zu bemerken war.

Aus diesen mehrfach durchgeführten Versuchen folgt zwanglos, daß die Lösungen bezüglich ihres Leitvermögens in keiner Weise unterschieden waren von dem des Lösungsmittels.

Glykogen.

Es kam ein Glykogen der Firma Theodor Schuchardt in Verwendung. Dieses zeigte eine spezifische Drehung von $\alpha = 171{\cdot}2°$. Es war vorher wie das Inulin durch Umlösen aus Wasser und Alkohol, hernach aus Ammoniak und darauf wieder aus Wasser und Alkohol gereinigt. Beim Glykogen legten wir besonderes Augenmerk darauf, die Leitfähigkeitsbestimmung durch 16 Stunden auszudehnen mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die seinerzeit bei den Molekulargewichtsbestimmungen (Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 118, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 118) gesammelt wurden. Glykogen zeigte nämlich ein allmähliches Abnehmen der Teilchengröße bei diesen Versuchen, bis sich nach etwa 50 Minuten der konstante Wert von $C_6H_{10}O_5$ zeigte. Unter denselben Vorsichtsmaßnahmen wie beim Inulin durchgeführte Versuche ergaben restlos, daß auch die Glykogenlösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel keinen irgendwie gearteten Unterschied in den Leitfähigkeitswerten erkennen ließen.

Als weitere in den Bereich der Untersuchung gezogene Substanzen erwähnen wir noch den Mannit und die Glukose. Die an ihnen festgestellten Eigenschaften decken sich vollkommen mit den am Inulin und Glykogen gesammelten Erfahrungen, da die Leitfähigkeiten ihrer Lösungen ebenfalls keine Unterschiede im Vergleich mit dem reinen Lösungsmittel wahrnehmen ließen.

An dieser Stelle darf nicht unerwähnt bleiben, daß wir bei der Gelegenheit auch das Verhalten eines typischen Elektrolyten, nämlich des Ammonchlorids, in den Rahmen unserer Untersuchung einbezogen. Dabei ließ sich die Tatsache erkennen, daß die Lösung dieses Körpers in flüssigem Ammoniak ein wesentlich gesteigertes Leitvermögen besitzt. Denn 0·508 *g* Ammonchlorid in 68 *g* Ammoniak ergaben für $\varkappa$ den Wert $6{\cdot}2 \,.\, 10^{-1}$.

In Zusammenfassung dieser Feststellungen kann man mit Bestimmtheit aussprechen, daß keineswegs ein elektrolytischer Zerfall möglicherweise gebildeter Solvate die Ursache einer durchschnittlichen Teilchengröße von 320 am Inulin bzw. einer solchen von 180 am Glykogen sein kann. Nach bisherigen Beobachtungen

liegt auch kein Versuchsmaterial vor, welches Anlaß geben könnte, auf eine eventuelle Solvatation zu schließen, die so zustande kommt, daß sich ein großer Teil des Lösungsmittels an die gelöste Substanz anlagert, ohne daß man einen weiteren elektrolytischen Zerfall annehmen müßte.

Das eine steht fest, daß sich gegenüber den Vorstellungen über den mizellaren Bau der Kohlenhydrate angesichts des Verhaltens des Inulins und Glykogens gewisse Schwierigkeiten ergeben. Denn es ist nicht einzusehen, wieso durch die allerdings bedeutend dissoziierende Kraft des Ammoniaks Hauptvalenzketten reversibel gelöst werden sollten, ein Umstand, der uns bei der so allgemein ausgesprochenen Mizellarvorstellung bezüglich des Baues der Kohlenhydrate nicht genügend berücksichtigt erscheint.

Beschreibung der Versuche.

Als unbedingte Richtlinien für die Vorbereitung zu den Leitfähigkeitsmessungen, insbesondere für die Reindarstellung des Ammoniaks, waren für uns die gleichen Bedingungen maßgebend, wie sie bei den Molekulargewichtsbestimmungen angewendet wurden. Wir können daher auf die diesbezüglichen Mitteilungen in B. chem. Ges. *58*, S. 1968, verweisen.

Das einer Stahlflasche entnommene Ammoniak mußte ein System von Trockentürmen durchströmen, die der Reihe nach mit Natriumhydroxyd, Natronkalk, Natriumamid und vor allem mit metallischem Natriumdraht gefüllt waren. Nach den in vorgenannter Arbeit gemachten Erfahrungen war damit allerdings noch nicht erreicht, dem Ammoniak allen Gehalt an Feuchtigkeit zu nehmen. Deshalb wurde das so vorgetrocknete Gas in einem geeigneten Reaktionsgefäß von 4 *cm* Durchmesser und etwa 30 *cm* Länge kondensiert, in welches ca. 2 *g* metallisches Natrium eingetragen wurden. Diese Lösung von Natrium in Ammoniak wurde über Nacht in Azeton-Kohlensäurekühlung stehen gelassen. So konnte das Natrium in zwölfstündiger Einwirkung dem flüssigen Ammoniak auch die letzten Reste Wasser entziehen und das Lösungsmittel zu den Messungen in Gebrauch gezogen werden.

Unmittelbar an das zur Trocknung verwendete Reaktionsgefäß war Glas an Glas das Leitfähigkeitsgefäß angeschlossen, dessen Konstruktion aus der Abbildung zu ersehen ist. Zu dessen Konstruktion gaben uns die Arbeiten von Franklin und Kraus (Am. Chem. J. *23*, 1900, S. 279, und *27*, 1905, S. 101) sowie Franklins Arbeit in der Zeitschrift für physikalische Chemie (*69*, 1909, S. 272) wertvolle Aufschlüsse. Da wir jedoch nach den gleichen Bedingungen wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen, wie schon oben erwähnt, vorgehen wollten, entschlossen wir uns, dieses Gefäß nach eigenen Angaben anfertigen zu lassen.

In ein aus Jenaer Rotstrichglas angefertigtes zylindrisches

Gefäß mit kugelförmig ausgeblasenem Boden (zwecks größerer Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen) waren einerseits das der Zuleitung des Ammoniakgases dienende Einleitungsrohr (*Z*) sowie ein Tubus mit Schliff eingeschmolzen, in welchen das Ableitungsrohr (*E*) einzusetzen war, anderseits waren von oben aus in der Mitte des Gefäßdaches zwei Glasröhrchen (*q*) mit möglichst geringer lichter Weite eingesetzt, an deren inneren Enden zwei Platinelektroden (*Pe*) von 1·4 cm^2 Größe eingeschmolzen waren. Die Anordnung wurde so getroffen, daß die Entfernung der beiden Elektroden voneinander 1 *mm* betrug. Der Kontakt mit der Stromzuleitung wurde durch Quecksilber hergestellt, womit die beiden Röhrchen (*q*) gefüllt waren. Weiters war noch ein zweiter Tubus mit Schliff an dem Gefäß angebracht, u. zw. seitlich von den beiden Quecksilberpolen, der zur Fixierung eines Pentan-Thermometers (*T*) diente. Die Höhe des Gefäßes war etwa 7 *cm*, so daß bei vollständig bedeckten Elektroden, wozu etwa 70 cm^3 Flüssigkeit vonnöten waren, das Gefäß zu ungefähr drei Fünfteln angefüllt war. Die Kugel des Thermometers kam in unmittelbare Nähe der beiden Elektroden zu stehen, beide möglichst nahe dem Gefäßboden, um Lösungsmittel zu sparen. Das Gasableitungsrohr wurde mit Absicht nicht fest eingeschmolzen, da diese Öffnung gleichzeitig zum Einwerfen der Substanz verwendet wurde.

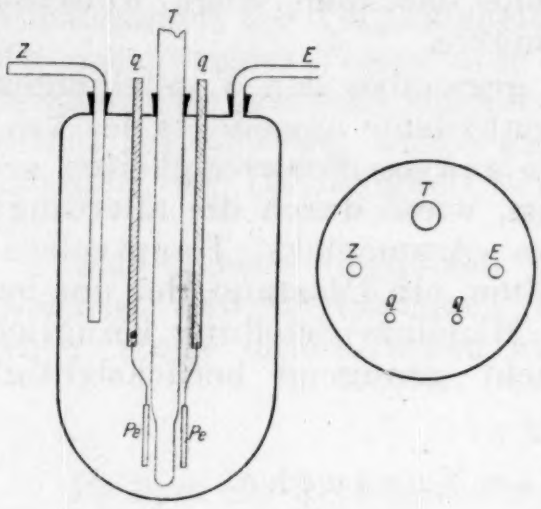


Fig. 1.

Um das Einsaugen von kohlensäurehaltiger oder feuchter Luft durch etwaige Temperaturschwankungen zu vermeiden, war an die Ausmündung des Leitfähigkeitsgefäßes abermals ein Trockensystem angeschlossen, das gleichwie das erste mit Natriumdraht, Natriumamid, Natronkalk und Natriumhydroxyd gefüllt war und dessen endgültiger Ausgang durch einen Schlauch in den Abzug mündete.

Es erübrigt sich wohl zu erwähnen, daß auf möglichst guten Verschluß aller Verbindungsstellen genau geachtet wurde, wie ja auch das Leitfähigkeitsgefäß selbst gegen den Zutritt feuchter und kohlensäurehaltiger Luft gesichert und mit zwei gut schließenden Schliffen versehen war. Die Einsatzstelle des Pentan-Thermometers gleichzeitig als Einwurfstelle für die Substanzen zu verwenden und so eine Öffnung zu ersparen, erschien untunlich, da das an dem Thermometer haftende flüssige Ammoniak beim Herausziehen Kohlensäure angezogen und das gebildete Ammoniumkarbonat die Messungen beeinflußt hätte. Durch mehrere Blindversuche wurde schließlich konstatiert, daß das Öffnen des Gefäßes an der Austrittsstelle des Ammoniaks auf die

Leitfähigkeit ohne Einfluß blieb, wenn seine Dauer nicht über 15 Sekunden stieg.

Von den beiden Polen des Leitfähigkeitsgefäßes führten zwei isolierte Kupferdrähte zum Brückensystem. Zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren dienten als Stromquelle. Der negative Pol führte über einen Spulenwiderstand, der positive über einen Unterbrecher zu einem Induktor. Da bei der Wheatstoneschen Brücke zur Vermeidung der Polarisationsströme der Gleichstrom der Akkumulatoren durch den Induktor in Wechselstrom transformiert werden mußte, wurde statt des Galvanometers ein Telephon verwendet. Von dort aus ging der Strom einerseits zu einem Stöpselrheostaten (1—20.000 Ohm), anderseits zum Schleifkontakt der Brücke. Der andere Pol des Stöpselrheostaten war mit dem Brückenende a verbunden, während b mit einem Pol des Leitfähigkeitsgefäßes in Kontakt war. Von dort aus ging wieder eine Verbindung zurück zum Transformator. Parallel zum Stöpselrheostaten war zur Erreichung möglichster Tonreinheit ein kleiner Kondensator geschaltet. Die Brücke selbst bestand aus einer Skala (1—1000), auf der ein kalibrierter Platindraht befestigt war, dessen beide Enden mit den Polen des Telephons und gleichzeitig mit Stöpselrheostat (bei a) und Leitfähigkeitsgefäß (bei b) in Kontakt waren. Mit dem Platindraht in Berührung war ein leicht verschiebbarer Schleifkontakt. Gleichheit der Widerstände in den beiden Stromkreisen wurde durch das Tonminimum im Telephon festgestellt.

Der Vorgang des Messens der Leitfähigkeit war nun folgender: Der Strom wird eingeschaltet, der Induktor durch eine leichte Schwingung in Bewegung gesetzt und durch Niederlegen der Feder des Schleifkontaktes auf den kalibrierten Draht der Brücke der Strom in beiden Stromkreisen zugleich geschlossen. Nun geht man daran, durch Entnehmen der Stöpsel des Rheostaten in den Stromkreis l jenen Widerstand einzuschalten, daß das Tonminimum innerhalb der Brücke liegt. Sodann wird durch langsames Verschieben des Schleifkontaktes der Punkt des Tonstärkeminimums immer mehr eingekreist, bis er innerhalb einer möglichst geringen Distanz festgestellt ist. Damit ist die Messung beendet, und man geht daran, die einzelnen Faktoren in Berechnung zu stellen, als da sind: eingeschalteter Widerstand am Stöpselrheostaten (R), die beiden Abstände des Minimalpunktes von den Enden der Brücke (a und b). Als konstante Größe C der nachstehenden Formel

$$\varkappa = \frac{a}{b.R} \cdot C$$

fungiert die für das Leitgefäß ein für allemal festgestellte Widerstandskapazität.

Da es sich, wie ein orientierender Versuch ergab, bei unseren Messungen um sehr geringe Leitfähigkeiten handelte und überdies das Gefäß mit einer Lösung relativ geringer Leitfähigkeit geeicht werden mußte, war es nötig, die Elektroden vorerst

zu platinieren. Es wird hiebei durch elektrolytisches Niederschlagen von Platinmohr an die Elektroden deren Oberfläche bedeutend vergrößert und so die Genauigkeit der Messungen leichter erreichbar gemacht. Wir gingen zu diesem Zweck nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum vor.

Auf diese Weise hochgradig empfindlich gemacht, wurde das Gefäß geeicht. Wir haben uns dazu nach Kohlrausch eine $n/50$ Kaliumchloridlösung mit bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknetem Kaliumchlorid und von Kohlensäure und sonstigen Verunreinigungen vollständig befreitem Leitfähigkeitswasser hergestellt. Um dieses zu gewinnen, haben wir drei Stunden durch zum Sieden erhitztes destilliertes Wasser Luft durchgeleitet, die durch Passieren eines Natronkalkturmes von Kohlensäure befreit war, und es alsdann nochmals destilliert. Dazu wurde eine gedämpfte Jenaer Glasapparatur verwendet. In einen geeichten Meßkolben von 250 cm^3 Inhalt wurden 0·3728 g Kaliumchlorid genauestens eingewogen. Mit dieser $n/50$ Kaliumchloridlösung führten wir nun mehrere Bestimmungen bei verschiedener Temperatur aus. Diese ergaben folgende Werte:

t	a	b	R
15·5°	718	282	50
15·75°	721	279	50
16°	722	278	50
16·5°	724	276	50
22·8°	747	253	50

Daraus lassen sich aus der Formel

$$C = \frac{R.b}{a} . \varkappa$$

nach Einsetzen der von Kohlrausch für $\varkappa$ berechneten Werte für C die Werte: 0·0445, 0·0441, 0·0441, 0·0442, 0·0441 berechnen, was einem Durchschnittswert 0·0442 entspricht.

Um auf keinen Fall bei der Eichung irre zu gehen, haben wir nach den ersten drei Messungen die Lösung weggegossen und durch neue ersetzt und haben, wie die Tabelle zeigt, damit wieder gleiche Werte erhalten.

Bezüglich der Empfindlichkeit der Apparatur ist folgendes zu sagen: Die Einstellung auf das Tonminimum ist am genauesten, wenn a ungefähr gleich b ist, wenn man also die Stöpselung des Rheostaten vor der Messung so vornimmt, daß zunächst ungefähr R gleich $\varkappa$ ist. Praktisch haben wir R derart gewählt, daß der Gleitkontakt weder rechts noch links innerhalb der letzten 100 Teilstriche der Brücke den Nullpunkt anzeigte. Es war auf diese Weise eine Fehlergrenze von 1% des Wertes von $\varkappa$ zu erreichen — bei den äußerst niedrigen $\varkappa$-Werten eine ausreichende Exaktheit.

Wir konnten nun daran gehen, die ersten Bestimmungen auszuführen. In erster Linie galt es, Versuche zur Leitfähigkeitsermittlung am reinen Lösungsmittel vorzunehmen. Als erstes haben wir Ammoniak, das nach Schmid und Becker etwa

zwei Stunden über Natrium gestanden hatte, in das Leitfähigkeitsgefäß destilliert. Zur Kondensation des Gases haben wir immer eine Mischung von Kohlensäureschnee und Azeton verwendet, womit wir bei der ganzen Arbeit die besten Erfahrungen gemacht haben. Das Ammoniak ließ sich damit rasch kondensieren, und außerdem war bei der Ausführung der Messungen selbst die Temperatur leicht durch Anwendung eines Luftmantels in der gewünschten Höhe konstant zu erhalten.

Bei der Messung am reinen Lösungsmittel ergaben sich folgende Werte:

t	a	b	R	$\varkappa$
— 69°	193	807	700	1 5.10−5
— 54°	204	796	700	1·6.10−5
— 35°	215	785	700	1·7.10−5

Wir haben die Werte immer wieder von Zeit zu Zeit kontrolliert und konnten die Beobachtung machen, daß sie sich durch Stunden hindurch gleichblieben. Um nun einen Maßstab zu haben, wie unsere Apparatur auf eine wesentliche Steigerung der Leitfähigkeit reagieren würde, haben wir dem vorhin gemessenen reinen Ammoniak einen Körper zugesetzt, der in flüssigem Ammoniak erwiesenermaßen als Elektrolyt fungiert. Wir fügten portionenweise Ammonchlorid zu in einer endgültigen Menge von etwa 0·5 g und erhielten schließlich dabei die Werte:

t	a	b	R	$\varkappa$
— 35°	869	131	50	6·2.10−1

Aus diesen Zahlen ist die ganz beträchtliche Steigerung ersichtlich.

Nun mußten wir darangehen, uns reines Inulin zu bereiten. Wir haben unser Inulin, das von der Firma Kahlbaum bezogen war, nach der Vorschrift von Irvine (Journ. chem. Soc. London *117*, 1920, S. 1476 und 1482) gereinigt. Es wurde in warmem, destilliertem Wasser gelöst, von unlöslichen Partien abfiltriert und diese Lösung sodann mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Absetzen wurde der Niederschlag filtriert, mit 96%igem Alkohol gewaschen und nun scharf abgesaugt. Sodann wurde die Substanz drei bis vier Stunden mit einem Gemisch von gleichen Teilen absoluten Alkohols und absoluten Äthers geschüttelt, absitzen gelassen, dekantiert und abgesaugt. Das so gereinigte Inulin haben wir im Hochvakuum bei 40° über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In neuerdings kondensiertes Ammoniak trugen wir Inulin ein. Es zeigte sich in übereinstimmender Weise mit früheren Arbeiten, daß das Inulin zum größten Teil in Lösung ging, immerhin aber ein geringer Rückstand von ungelöster Substanz verblieb. Die Messungen ergaben:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 46°	229	771	700	$1 \cdot 8.10^{-5}$
—	— 49°	232	768	700	$1 \cdot 8.10^{-5}$
0·0068 *g*	— 49°	325	675	700	3.10^{-5}
0·0068 *g*	— 66°	265	735	700	2.10^{-5}

Nun lösten wir eine größere Menge nach obiger Vorschrift gereinigtes Inulin in einem entsprechenden Quantum Ammoniak, dekantierten von Ungelöstem und ließen die Lösung zur Trockne eindampfen; der Rückstand wurde abermals in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Das so vorbehandelte Inulin hat sich bei den weiteren Versuchen immer zur Gänze gelöst.

Wir ließen nun 70 cm^3 Ammoniak über Nacht durch Natriumzusatz trocknen und erzielten tags darauf die untenstehenden Werte:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 35°	450	550	4000	$9 \cdot 10^{-6}$
—	— 69°	436	564	4000	$8 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$
0·0401 *g*	— 35°	470	530	4000	$9 \cdot 8.10^{-6}$
0·0401 *g*	— 69°	440	560	4000	$8 \cdot 7.10^{-6}$

Die Werte blieben auf Stunden ständig gleich. Zu ihrer völligen Bestätigung machten wir noch weitere Versuche mit aschefreiem Inulin, von denen folgende Tabelle Rechenschaft gibt:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 33°	604	396	4000	$1 \cdot 6.10^{-5}$
—	— 39°	585	415	4000	$1 \cdot 4.10^{-5}$
0·0424 *g*	— 39°	604	396	4000	$1 \cdot 6.10^{-5}$
0·1004 *g*	— 33°	650	350	4000	2.10^{-5}
0·1004 *g*	— 39°	638	362	4000	$1 \cdot 9.10^{-5}$

Zu den Versuchen mit Glykogen haben wir uns solches von der Firma Theodor Schuchardt kommen lassen und es ebenso wie das Inulin nach der Vorschrift von Irvine (l. c.) behandelt und auch mit flüssigem Ammoniak die darin unlöslichen Teile abgeschieden. Ebenso wurde es auch im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde Ammoniak kondensiert, mit 2·5 *g* Natrium über Nacht stehen gelassen und tags darauf die Messungen vorgenommen:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 36°	553	447	4000	$1 \cdot 3.10^{-5}$
—	— 69°	518	482	4000	$1 \cdot 1.10^{-5}$
0·0246 *g*	— 36°	548	452	4000	$1 \cdot 3.10^{-5}$
0·0531 *g*	— 69°	526	474	4000	$1 \cdot 2.10^{-5}$

Es zeigte also auch Glykogen, in flüssigem Ammoniak gelöst, keine nennenswerte Erhöhung des Leitvermögens.

Es bleibt hier noch zu erwähnen, daß, wie in Monatsh. Chem.

49, 1928, S. 118, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 118, gezeigt wird, weder Inulin noch Glykogen durch das Umlösen aus Ammoniak irgendeine molekulare Veränderung erfahren. Es wurde das am Gleichbleiben des optischen Drehungsvermögens vor und nach der Behandlung mit Ammoniak erkannt.

Weiters zogen wir nun noch Mannit und Glukose in den Bereich unserer Untersuchungen. Wir konnten auch bei ihnen die Beobachtung machen, daß ihre Lösungen in flüssigem Ammoniak keine Leitfähigkeit zeigten.

In 70 cm^3 flüssigem Ammoniak wurde Mannit eingetragen. Die erzielten Werte zeigt die folgende Tabelle:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 45°	653	347	4000	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$
0·058 g	— 26°	820	180	4000	$5 \cdot 03\ 10^{-5}$
0·058 g	— 45°	760	240	4000	$3 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$
0·1892 g	— 45°	762	238	4000	$3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$
0·1892 g	— 52°	758	242	4000	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-5}$

Auch bei diesen Werten konnte selbst nach mehreren Stunden keine Änderung beobachtet werden.

Analog dazu verhielt sich die Glukose (La Roche), wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 39°	688	312	4000	$2 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$
0·1502 g	— 39°	728	272	4000	$2 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$

Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (II)

Von

Fritz Feigl und Alfred Bondi

Aus dem 1I. Chemischen Universitatslaboratorium Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In der ersten Mitteilung [1] wurde gezeigt, daß im Verhalten von braunen und violetten Jodlösungen gegenüber darin suspendiertem Silber-Saccharin wesentliche Unterschiede bestehen können, indem die braunen Lösungen von Jod (in Äther, Alkohol, Dioxan, Zyklohexanol und Zyklohexen) sehr weitgehende, mitunter quantitative Umsetzungen zu AgJ bewirken, während unter gleichen Versuchsbedingungen violette Lösungen (in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther) mit Silber-Saccharin zu einem sehr geringen Betrag AgJ bilden [2]. Dieses verschiedene Verhalten des Jods zu Silber-Saccharin wurde in Zusammenhang gebracht mit den vornehmlich durch die Untersuchungen von E. Beckmann [3] gesicherten Vorstellungen über den Zustand des Jods in organischen Lösungen, wonach lediglich in den braunen Jodlösungen auf physikalisch-chemischem Wege nachweisbare Solvate, d. h. Koordinationsverbindungen zwischen Jod und Lösungsmittelmolekülen vorliegen. Es wurden deshalb die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit brauner und violetter Jodlösungen auf die Koordination bzw. Unverbundenheit des Jods zurückgeführt.

Daß mit dem Einbau in eine Komplexverbindung die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes verändert werden kann, wissen wir aus Erfahrung. Zumeist handelt es sich um eine vielfach auch analytisch auswertbare Verhinderung normalerweise schnell und weitgehend verlaufender Umsetzungen. Aber auch eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen kann durch Komplexbildung bewirkt werden. Bei zahlreichen organischen Synthesen wurden aus den Reaktionsteilnehmern zunächst Molekülverbindungen, demnach typische Koordinationsverbindungen isoliert, deren Bedeutung für den Verlauf chemischer Umsetzungen bereits Kekulé erkannt hat [4]. Neuerdings hat

[1] F. Feigl und E. Chargaff, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 417, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. *417*.

[2] Über die Ausnahme im Verhalten von Jod in Benzol und Chloroform vgl. das in der I. Mitteilung Gesagte.

[3] Z. physikal. Chem. *17*, 1895, S. 107, und *58*, 1907, S. 543; vgl. ferner P. Waentig. Z. physikal. Chem. *68* 1910, S. 513.

[4] Vgl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2, Aufl. Stuttgart 1927, S. 368.

vor allem H. Meerwein[5] die Erhöhung einer Reaktionsfähigkeit durch Komplexbildung für organische Synthesen ausgewertet und für die analytische Anwendung dieses Prinzips sind von F. Feigl[6] einige Beiträge geliefert worden.

Die Möglichkeit einer Reaktionsförderung durch Komplexbildung kann nach dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial kaum bezweifelt werden, und es dürfte die Ursache der Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit und Komplexbildung wohl in der Veränderung der Elektronenkonfiguration und in der Erhöhung des Dipolcharakters der Komplexbestandteile zu suchen sein.

Für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fall der verschiedenen Reaktionsfähigkeiten organischer Jodlösungen erschien es in Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß das Lösungsmittel für das Ausmaß einer Umsetzung von Belang ist, vor allem erforderlich, darzulegen, daß nicht etwa Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel und in den Löslichkeitsverhältnissen der reagierenden Stoffe und der Reaktionsprodukte für das Ausmaß der Umsetzung maßgebend sind, sondern lediglich die koordinative Bindung des Jods. Für einen dahingehenden Beweis führen wir zunächst den Umstand an, daß gegenüber Silber-Saccharin wenig wirksame Jodlösungen durch Zusatz kleiner Mengen bestimmter Stoffe in außerordentlich aktive Jodlösungen verwandelt werden können. Diese Aktivierung geht konform mit einer Umfärbung der violetten Jodlösungen nach Braun, also der Farbe der aktiven Jodlösungen; hiebei erweisen sich jene Stoffe am wirksamsten, die eine besonders deutliche Umfärbung hervorrufen. Die nachstehend angeführten Verbindungen sind zu einer beträchtlichen Aktivierung violetter Jodlösungen befähigt:

I. Benzylsulfid, $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$

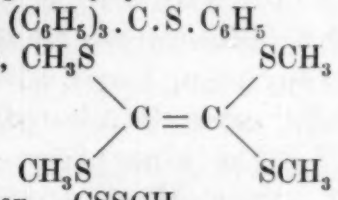
II. Äthylsulfid, $C_2H_5.S.C_2H_5$

III. Methylsulfid, $CH_3.S.CH_3$

IV. Benzylphenylsulfid, $C_6H_5.CH_2.S.C_6H_5$

V. Triphenylmethylphenylsulfid, $(C_6H_5)_3.C.S.C_6H_5$

VI. Tetramethyl-Tetrathioäthylen,



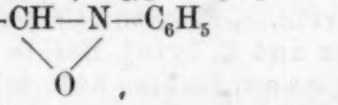
VII. Perthiooxalsäure-Dimethylester, $CSSCH_3$ / $CSSCH_3$

VIII. Pyridin, C_5H_5N

IX. Chinolin, C_9H_7N

X. Tetramethyldiaminobenzophenon, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$

XI. N-Phenylbenzaldoxim,



[5] Liebigs Ann. *455*, 1927, S. 227, und Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 840.

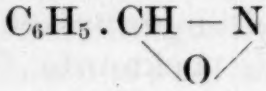
[6] F. Feigl, Z. anal. Chem. *61*, 1922, S. 454 und *74*, 1928, S. 369; F. Feigl und P. Krumholz, Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 1138; F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Chem. *62*, 1923, S. 376 ff.; F. Feigl ugd J. Tamchyna, Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 2230.

Eine geringe Aktivierung bewirken:

XII. Benzyläther, $C_6H_5.CH_2.O.CH_2.C_6H_5$
XIII. Phensylsulfid. $C_6H_5.S.C_6H_5$

Wie ersichtlich, handelt es sich um Verbindungen, die den verschiedensten Körperklassen angehören. Gemeinsam ist aber allen Verbindungen, welche die Wirksamkeit violetter Jodlösungen gegenüber Silber-Saccharin erhöhen, offenbar die Fähigkeit, mit Jod Additionsverbindungen zu bilden. Bisher waren die folgenden Polyjodide bekannt:

$(C_6H_5CH_2)_2S.J_2$[7], $(CH_3)_2S.J_2$[8], $C_5H_5N.J_2$[9], $C_9H_7N.J_2$[10] und



$C_6H_5.CH-N.C_6H_5.J_x$[11].

Uns gelang es noch, folgende Verbindungen in fester Form zu isolieren:

1. $(C_6H_5.CH_2)_2S.J_4$ und 2. $(C_6H_5)_3C.S.C_6H_5$ mit J_4

Die Isolierbarkeit definierter Jodadditionsverbindungen aus der Lösung der Komponenten gestattet zwar noch keinen Schluß bezüglich der Konzentration solcher Verbindungen in Lösung, berechtigt aber jedenfalls zu der Annahme, daß die Wirksamkeit der Verbindungen I—XIII auf das Vorliegen von Jodadditionsverbindungen in Lösung zurückzuführen ist, die in gleicher Weise wirken wie die Jodsolvate in den braunen, z. B. ätherischen Jodlösungen. Diese Zusätze können als Katalysatoren aufgefaßt werden, zumal sie bei der AgJ-Bildung aus Ag-Saccharin unverändert bleiben. Wir glauben, daß hier ein Beispiel für eine Katalyse vorliegt, bei welcher über die Funktion des Katalysators die Aussage gemacht werden kann, daß er als Koordinationszentrum für einen Reaktionsteilnehmer, in unserem Fall für das Jod, dient. Bei den untersuchten Verbindungen fungieren offenbar Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Koordinationszentren für das Jod[12]. Da aber für die Koordinationsfähigkeit eines Elementes in einer Verbindung ganz allgemein die gesamten Affinitätsverhältnisse im Molekül derselben maßgebend sind,

---

[7] E. Fromm, Liebigs Ann. *396*, 1912, S. 92.
[8] G. Patein, Bull. soc. chim. *50*, 1888, S. 202.
[9] P. Waentig, Z. physikal. Chem. *68*, 1910, S. 513.
[10] A. Claus und E. Istel, Ber. D. ch. G. *15*, 1882, S. 821.
[11] E. Beckmann, Liebigs Ann. *367*, 1909, S. 273.
[12] E. Fromm (Liebigs Ann. *396*, 1912, S. 75) hat bereits darauf hingewiesen, daß das bei Halogeniden gemäß $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!S.Hlg_2 \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!S + Hlg_2$ abgespaltene Jod sehr aktiv ist und substituierend auf den organischen Rest einwirkt.

so konnte erwartet werden, daß die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit indifferenter Jodlösungen nicht nur von bestimmten Atomen, sondern vor allem von konstitutiven Verhältnissen des jeweils zugesetzten Aktivators abhängig ist und an der Menge AgJ erkennbar sein müsse, die unter gleichen Versuchsbedingungen aus Silber-Saccharin und Jod entsteht. Daran gemessen, haben sich bestimmte Thioäther als besonders wirksam erwiesen, bei denen es sich auch deutlich zeigte, wie sehr das Ausmaß der Aktivierung von Jod von den an das Schwefelatom gebundenen Gruppen abhängig ist. Außerordentlich stark wirken die Verbindungen $CH_3.S.CH_3$ Methylsulfid, $C_3H_5.S.C_2H_5$ Äthylsulfid und besonders $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$ Benzylsulfid, welche Schwefel an aliphatische Gruppen gebunden enthalten. Jodlösungen, welche Zusätze der genannten Stoffe enthalten, sind gegenüber Silber-Saccharin viel wirksamer als ätherische Jodlösungen von gleicher Jodkonzentration. Unter günstigen Versuchsbedingungen vermag Zusatz von Benzylsulfid zu einer Jodlösung in Schwefelkohlenstoff das gesamte vorhandene Silber-Saccharin quantitativ zu Silber-Jodid umzusetzen, während ohne Zusatz von Benzylsulfid unter sonst gleichen Bedingungen nur etwa 10% des verwendeten Silber-Saccharins in AgJ umgewandelt werden. (Siehe experimentellen Teil.) Die Reaktionsfähigkeit der an und für sich bereits wirksamen, braunen Jodlösungen in Äther und der violetten in Toluol, Chloroform und Dichlorazetylen wird deshalb auch durch kleine Mengen Benzylsulfid gesteigert. Aus der Tatsache, daß die aliphatischen Sulfide CH_3-S-CH_3 und C_2H_5-S-C_2H_5 das Benzylsulfid an Aktivierungsvermögen nicht übertreffen, glauben wir schließen zu können, daß die durch CH_2-Gruppen vom S-Atom entfernten Phenylgruppen die Koordinationsfähigkeit dieses Schwefels nicht beeinflussen.

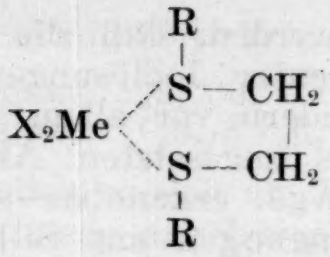
Im Gegensatz zu den erwähnten Thioäthern vermag Phenylsulfid $C_6H_5.S.C_6H_5$ die violetten Jodlösungen sowohl in Hinblick auf Umfärbung als auch auf Aktivierung nur wenig zu beeinflussen; von diesem Sulfid konnten wir auch kein Jod-Additionsprodukt isolieren. Wir nehmen an, daß die dem Schwefelatom benachbarten Phenylgruppen die sonst gegenüber Jod wirksame Bindefähigkeit des Schwefels für sich beanspruchen. Das Unvermögen des Schwefels, im Phenylsulfid Jod zu koordinieren, steht übrigens, soweit aus der Literatur ersichtlich ist, damit im Einklang, daß Phenylsulfid[13] im Gegensatz zu Benzylsulfid[14] sehr wenig zu einer Anlagerung von Metallsalzen neigt. Schließlich geht auch aus einer Arbeit von Tschugaeff[15] hervor, daß die Bildung von Koordinationsverbindungen vom Typus

---

[13] Beilstein, IV. Aufl., *6*, S. 455.

[14] Beilstein, IV. Aufl., *6*, S. 300.

[15] Ber. D. ch. G. *41*, 1908, S. 2222.



nur dann erfolgt, wenn R ein aliphatisches Radikal darstellt, hingegen unterbleibt, wenn R aromatischer Natur ist.

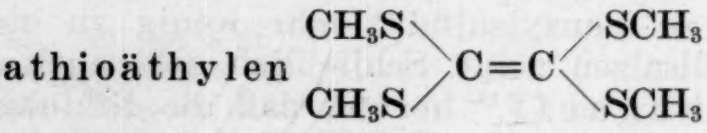
Das Phenylbenzylsulfid $C_6H_5.S.CH_2.C_6H_5$, das in seiner Konstitution zwischen dem unwirksamen Phenylsulfid und dem sehr wirksamen Benzylsulfid $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$ steht, nimmt auch in bezug auf sein Umfärbungs- und Aktivierungsvermögen gegenüber violetten Jodlösungen die zu erwartende Zwischenstellung ein. (S. Tab. 18 und 19.)

Das Triphenylmethylphenylsulfid $(C_6H_5)_3C.S.C_6H_5$ ist nach dem Ausmaß seines Aktivierungsvermögens dem Phenylbenzylsulfid an die Seite zu stellen; offenbar gilt für die Bindungsverhältnisse des tertiären C-Atoms auch hier die Annahme, die A. Werner[16] für das C-Atom im Triphenylmethyl gemacht hat.

Ohne nachweisbaren Einfluß auf eine Jod-Schwefelkohlenstofflösung ist der Zusatz von Tiophen, obwohl der Schwefel in dieser Verbindung thioätherartig gebunden ist. Dieses Unvermögen des Thiophens zu einer katalytischen Wirkung steht im Einklang mit den Ansichten von O. Hinsberg[17] und W. Steinkopf[18] über die mangelnde Reaktionsfähigkeit des Schwefels im Thiophen.

Überraschend ist die vollkommene Unfähigkeit der Disulfide $C_6H_5.CH_2.S.S.CH_2.C_6H_5$ und $C_6H_5.S.S.C_6H_5$. Dieselben färben weder violette Jodlösungen um, noch besitzen sie nachweisbares Aktivierungsvermögen und unter den Bedingungen, bei denen $(C_6H_5.CH_2)S.J_4$ leicht entsteht, konnte kein Jodadditionsprodukt des Benzyldisulfids gefaßt werden. Nach der Untersuchung von H. Lecher[19], der eine Lockerung der Schwefelbindung in gewissen Disulfiden und Zerfall derselben in Radikale festgestellt hat, hatten wir eine besondere Wirksamkeit gerade bei Disulfiden auf die Ag-Saccharin-Jodreaktion erwartet.

Als recht wirksame Katalysatoren erwiesen sich die von B. Fetkenheuer[20] dargestellten Verbindungen:

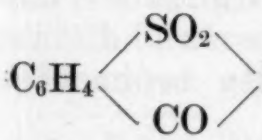
Tetramethyl-tetrathioäthylen  (I)

[16] Ber. D. ch. G. *39*, 1906, S. 1282.
[17] J. prakt. Chem. [2] *93*, 1916, S. 302.
[18] Liebigs Ann. *430*, 1922, S. 94.
[19] Ber. D. ch. G. *48*, 1915, S. 524.
[20] Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 2528.

und Perthio-oxalsäuredimethylester $\begin{matrix} S=C-SCH_3 \\ | \\ S=C-SCH_3 \end{matrix}$ (II).

Von I. hat Fetkenheuer ein Tetrabromid beschrieben, demnach ist auch die Existenz einer analogen Jodverbindung wohl sehr wahrscheinlich. Bei der Verwendung der von Fetkenheuer entdeckten Isomeren des Perthiooxalsäure-Dimethylesters (II) ergaben sich keine Unterschiede im Ausmaße der Wirksamkeit; beide Körper sind starke Aktivatoren. Desgleichen konnten wir auch keine Unterschiede in der Wirksamkeit des kürzlich von O. Hinsberg isolierten Iso-Phenylsulfides gegenüber dem Phenylsulfid[21] feststellen.

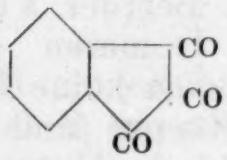
In viel geringerem Ausmaß als die angeführten Schwefelverbindungen vermögen die entsprechenden Sauerstoffhomologen violette Jodlösungen zu aktivieren. Äther löst Jod bekanntlich mit brauner Farbe, und ätherische Jodlösung vermag daher auch mit Ag-Saccharin weitgehend AgJ zu bilden; wird jedoch wenig Äther zu einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt, so vermag Äther im Gegensatz zu einer äquivalenten, sehr stark aktivierenden Menge Methylsulfid Jod nicht in nachweisbarem Ausmaß reaktionsfähiger zu machen. Benzyläther aktiviert Jodlösungen gleichfalls viel weniger als Benzylsulfid. Auch der Phenyläther, dessen Phenylgruppen direkt an Sauerstoff gebunden sind, übt keinen merklichen Einfluß auf Jodschwefelkohlenstofflösung aus. Phenyläther scheint daher noch weniger zur Koordination von Jod geeignet zu sein als die beiden sehr schwach aktivierenden Verbindungen Phenylsulfid und Benzyläther. Demnach vermindert sowohl der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff als auch ein Heranrücken der Phenylreste an das nebenvalenzbegabte Schwefel- oder Sauerstoffatom die Koordinationsfähigkeit dieser beiden Atome für das Jod. Im Phenetol ist nur eine Phenylgruppe vorhanden, und es war daher zu erwarten, daß es leichter Jod zu koordinieren vermöge als Phenyläther. Doch konnte die Wirksamkeit des Phenetols auf Jodlösungen deshalb nicht quantitativ verfolgt werden, weil es ebenso wie andere Phenolderivate, z. B. Anisol und Salizylsäureester, durch das bei der Umsetzung intermediär gebildete



in Jodsubstitutionsprodukte verwandelt wird und demnach nicht unverändert bleibt. Über die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Jod durch Verbindungen, welche eine Karbonylgruppe enthalten, wurden gleichfalls Versuche angestellt. Azeton, das Jod bekanntlich mit tiefbrauner Farbe löst, erwies sich wegen seiner leichten Jodierbarkeit als unverwend-

[21] Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 127. Den Herren O. Hinsberg und B. Fetkenheuer sei auch an dieser Stelle für die uns freundlichst zur Verfügung gestellten Verbindungen gedankt.

bar. Zusätze von Azetophenon und Benzophenon zu violetten Jodlösungen waren vollkommen wirkungslos. Als wahrscheinliche Ursache hiefür kann eine Aufhebung der Koordinationsstelle durch Phenylgruppen angenommen werden. Eigenartig ist es, daß



Nin-hydrin oder Triketohydrindon trotz der Anhäufung von Karbonylgruppen eine J-CS_2-Lösung weder umfärben noch aktivieren kann. Dimethylpyron vermag ebenfalls keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktion von Jod mit Ag-Saccharin in CS_2 und Tetrachlorkohlenstoff unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen auszuüben.

Von den heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindungen erwiesen sich Pyridin und Chinolin als wirksam. Das Aktivierungsvermögen dieser beiden Stoffe wollen wir aber darum nicht mit demjenigen der übrigen Verbindungen vergleichen, weil diese beiden Basen, als Aktivatoren zugesetzt, kleine Mengen Ag-Saccharin in Lösung halten, so daß die untersuchte Reaktion dann nicht mehr ausschließlich im heterogenen System wie in den bisher beschriebenen Fällen erfolgt. Folgende Verbindungen, die sämtlich violette Jodlösungen umfärben, besitzen selbst nach längerer Einwirkung einen Jodverbrauch und ihr Aktivierungsvermögen konnte daher nur rein qualitativ festgestellt werden: Tripropylamin, Tribenzylamin, Dimethylanilin, Tetramethyldiamido-diphenylmethan [22], Tetramethyl-diamido-diphenyldisulfid [23] und Benzalazin [24].

Die einzige nicht heterozyklische Verbindung mit einer tertiären Amingruppe, deren Aktivierungsvermögen wir quantitativ verfolgen konnten, war das Michlersche Keton. In diesem scheinen die Stickstoffatome die Koordinationsstellen für Jod zu bilden, da die stickstofffreie Verbindung, das Benzophenon, unwirksam ist. Einen eindeutigen Beweis für diese Annahme zu erbringen, mißlang, da das Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Jod oxydiert wird. Starkes Umfärbe- und Aktivierungsvermögen besitzt das N-Phenylbenzaldoxim C_6H_5-CH—N-C_6H_5 [25]. E. Beckmann hat bereits beobachtet,
\O/

daß diese und ähnliche Verbindungen violette Jodlösungen nach Braun umfärben und Jodadditionsverbindungen isoliert. Bei dieser Verbindung läßt sich aber nicht mit Sicherheit entscheiden, ob das Jod am Stickstoff oder Sauerstoff angelagert

[22] J. Biehringer, J. prakt. Chem. [2] *54*, 1896, S. 240.
[23] V. Merz und W. Weith, Ber. D. ch. G. *19*, 1886, S. 1571.
[24] Th. Curtius und Jay, J. prakt. Chem. [2] *39*, 1889, S. 44.
[25] Liebigs Ann. *367*, 1909, S. 273.

wird. Das Azobenzol vermag Jodlösungen nicht zu aktivieren.

Alle bisher mitgeteilten Ergebnisse betrachten wir als Stütze für die Annahme, daß die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods auf seiner koordinativen Bindung beruht. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß bei der Umsetzung aktiver Jodlösungen mit Ag-Saccharin Nebenreaktionen auszuschließen sind, durch die AgJ gebildet werden könnte. Als solche Nebenreaktionen kämen vor allen Hydrolyse [26] von Jodadditionsverbindungen gemäß:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!S.J_2 + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!S=O + 2\,HJ$$

oder Substitution von H-Atomen des Aktivators durch Jod in Betracht, wodurch HJ entstehen würde. Derartige Reaktionen dürfen deshalb ausgeschlossen werden, weil in allen Fällen durchgeführte Blindversuche ergaben, daß auch große Mengen der als Katalysator wirksamen Substanzen unter den Versuchsbedingungen nicht den geringsten Jodverbrauch aufweisen. Vielmehr entspricht die gefundene Jodverarmung beim Schütteln von Ag-Saccharin mit Jod-Lösung in allen Fällen der Menge des gebildeten AgJ, so daß wir in der Bestimmung der unter gleichen Versuchsbedingungen jeweils gebildeten AgJ-Menge eine rein chemische Methode besitzen, auf Grund welcher wir das Ausmaß der Nebenvalenzbetätigung verschiedener Stoffe gegenüber Jod vergleichen können. Die Richtigkeit des bereits in der ersten Mitteilung angenommenen Reaktionsschemas

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix}\!\!>\!NAg + J_2 = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO_2 \end{matrix}\!\!>\!NJ + AgJ$$

konnte weiter dadurch wahrscheinlich gemacht werden, da es gelang, bei der Umsetzung von Ag-Saccharin mit ätherischer Jodlösung einen festen Körper zu isolieren, der mit größter Wahrscheinlichkeit ein Homologes der bereits bekannten Verbindungen N-Jodphthalimid [27] und N-Jodsuccinimid [28] darstellen dürfte, die gleichfalls durch Einwirkung organischer Jodlösung auf die betreffenden Ag-Salze entstehen. Trotz vielfacher Bemühungen gelang es nicht, einen Körper zu fassen, der analysen-

[26] Eine derartige Hydrolyse hat E. Fromm (Liebigs Ann. *374*, 1910, S. 92, und *396*, 1912, S. 75) bei Chlor- und Brom-Additionsprodukten festgestellt; ferner hat A. Hantzsch (Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 1514) den vollkommenen Zerfall des $(CH_3)_2.S.Br_2$ in Sulfoxyd und HBr durch Leitfähigkeitsmessungen in wässeriger Lösung bewiesen. Die Sulfidjodide hingegen zeigen nach Fromm keine Neigung zu hydrolytischer Spaltung oder intramolekularer Umlagerung. G. Patein (loc. cit.) und Th. Zincke (Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 2721) haben gleichfalls größere Beständigkeit der Sulfidjodide festgestellt.

[27] Chem. Centr. 1899, I, S. 1260 (Patentbericht).

[28] N. Bunge, Ann. Supplement 7, 1870, S. 179, und Th. Seliwanow, Ber. D. ch. G. *26*, 1893, S. 985.

reines N-Jodsaccharin ist; es konnte jedoch gezeigt werden, daß der von uns erhaltene Körper ebenso wie die beiden Homologen sein Jod an leicht substituierbare Verbindungen abgibt.

Da wir die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Jodlösungen gegenüber Ag-Saccharin fast immer durch Titration des nach der Umsetzung unverbrauchten Jods bestimmten, war es nötig, das Verhalten von N-Jodsaccharin unter den Versuchsbedingungen zu verfolgen. Dabei ergab sich, daß das in dieser Verbindung enthaltene Jod gegenüber As_2O_3 bei Anwesenheit von KJ sich wie die darin enthaltene Menge elementaren Jods verhält. Deshalb kann die Menge des gebildeten AgJ aus der Jodverarmung unter der Voraussetzung errechnet werden, daß ein Mol Ag-Saccharin ein Grammatom Jod zur AgJ-Bildung erfordert. Wir können nach unseren bisherigen Versuchen noch nicht entscheiden, ob und in welche Produkte im Zeitpunkte der Titration das N-Jodsaccharin zerfallen ist oder ob erst das KJ dem N-Jodsaccharin das Jod entzieht; für die Feststellung der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods ist die Frage nach dem Zerfall des Jodsaccharins deshalb nicht von Belang, weil dieser Zerfall die Stöchiometrie der AgJ-Bildung nicht verändert, indem in KJ-Lösung das gesamte im N-Jodsaccharin befindliche Jod freigemacht wird.

Unter Jodabscheidung reagieren mit N-Jodsaccharin auch andere Verbindungen, u. zw. sowohl Aktivatoren als auch nicht aktivierende Substanzen; nach unseren Versuchen haben aber nur jene Stoffe die Eigenschaft, Jodsaccharin in ätherischer Lösung unter Jodbildung zu zersetzen, die Schwefel enthalten; bisher haben wir die bei der Zersetzung des Jodsaccharins entstehenden Verbindungen noch nicht isolieren können. Dieser Umstand kommt jedoch für den Verlauf der AgJ-Bildung nicht in Betracht, weil das Aktivierungsvermögen eines Stoffes und die Reaktionsfähigkeit desselben mit N-Jodsaccharin nicht zusammenhängt.

Es wäre noch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß AgJ teilweise auf folgendem Wege gebildet werden könnte:

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{SO_2}\end{>}NAg + JN\begin{<}{CO}{SO_2}\end{>}C_6H_4 = AgJ +$$

$$+ C_6H_4\begin{<}{CO}{SO_2}\end{>}N - N\begin{<}{CO}{SO_2}\end{>}C_6H_4$$

Wie unsere Versuche ergaben, ist dies jedoch nicht der Fall.

Die verschiedene Reaktionsfähigkeit, die violette und braune Jodlösungen gegenüber Silber-Saccharin zeigen, tritt auch bei Einwirkung derselben auf Phthalimid-Silber deutlich hervor. Eine violette Jodlösung bewirkt nur minimale Um-

setzung zu AgJ, während eine braune ätherische Jodlösung unter gleichen Bedingungen 44% des Ag-Phthalimids umzusetzen vermag und eine durch Benzylsulfid umgefärbte Jod-Schwefelkohlenstofflösung sogar etwa 90%ige AgJ-Bildung hervorruft.

Weniger charakteristisch ist der Unterschied im Verhalten violetter und brauner Jodlösungen gegenüber Ag-Succinimid. Die katalytische Wirksamkeit von Benzylsulfid zeigt sich aber auch bei der Umsetzung von Succinimid-Silber zu AgJ in ätherischer und CS_2-Jodlösung. Für die AgJ-Bildung aus Ag-Phthalimid wie aus Ag-Succinimid kann offenbar das gleiche Schema angenommen werden, nach welchem die Einwirkung von Jod auf Ag-Saccharin erfolgt.

Soweit aus der Literatur ersichtlich, scheinen die von uns beschriebenen Versuche bisher die einzigen zu sein, aus denen eine verschiedene Reaktionsfähigkeit von verschiedenfarbigen Jodlösungen hervorgeht. Die in der ersten Mitteilung erwähnte Untersuchung von B. M. Margosches und W. Hinner[29], wonach sich braune und violette Jodlösungen zu Fetten verschieden verhalten, scheint nach unseren Versuchen auf anderen Ursachen zu beruhen, da die durch Benzylsulfid umgefärbten Jodlösungen gegenüber Fetten sich nicht wie normale braune Jodlösungen, sondern vielmehr wie reine violette Jodlösungen verhalten. Wir glauben, daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Jods gegenüber Fetten, wie schon Margosches angenommen hat, im Zusammenhang steht mit der je nach dem Solvens verschiedenen Hydrolysierbarkeit des Jods.

Zu erwähnen wäre noch die Feststellung von H. Gautier und G. Charpy[30], wonach Bleiamalgam mit violetten Jodlösungen einen grünen Niederschlag von Hg_2J_2 gibt, mit braunen Jodlösungen aber gelbes PbJ_2 bildet. Da aber auch hier benzylsulfidhaltige Jod-Schwefelkohlenstofflösungen sich ebenso wie die benzylsulfidfreien Lösungen verhalten, so handelt es sich offenbar nicht um eine Aktivierung des Jods, sondern lediglich um die größere Löslichkeit des primär gebildeten HgJ_2 in den Lösungsmitteln, die Jod mit brauner Farbe lösen, wie es bereits E. Beckmann und A. Stock[31] angenommen haben.

Wir versuchten ferner festzustellen, ob bei präparativen Methoden, bei denen ätherische Jodlösungen verwendet werden, nicht ebenfalls Reaktionen vorliegen, deren Zustandekommen bzw. schneller Verlauf der Solvatation des Jods zu verdanken ist. Die experimentelle Prüfung bei der Synthese von Diazetbernsteinsäureester aus Na-azetessigester und Jod, ergab jedoch, daß dieselbe Synthese auch bei Verwendung violetter Jodlösungen durchgeführt werden kann und daß Zusatz von Benzylsulfid den Verlauf dieser Reaktion nicht merkbar zu beeinflussen vermag.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin.

Versuchsbedingungen.

Zur Feststellung des Ausmaßes der Umsetzung von Ag-Saccharin mit Jodlösung zu AgJ wurde folgendes Verfahren eingehalten: In einem trockenen ca. 100 cm^3 fassenden, voll-

[29] Chem. Centr. 1924, I, S. 2648, und 1924, II, S. 1032.
[30] Compt. rend. *110*, 1890, S. 183.
[31] Z. physikal. Chem. *17*, 1895, S. 127.

kommen dicht verschließbaren Kölbchen wird das Jod in möglichst wenig des jeweils verwendeten Solvens aufgelöst. Hierauf wird der Aktivator[32] und schließlich Ag-Saccharin hinzugefügt. Der Kolben wird dann bis zur Marke (30 cm^3) mit dem Lösungsmittel aufgefüllt, verschlossen und in schräger Lage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. (Etwa 120 Hin- und Herbewegungen in der Minute.) Nach Beendigung des Schüttelns wird 0·1 n-As_2O_3 zufließen gelassen und der Inhalt des Kölbchens mit KJ-Lösung in eine Spitzflasche (Inhalt 400 cm^3) gespült. Nun wird noch As_2O_3 hinzugefügt, kräftig umgeschüttelt, bis die Jodfarbe verschwindet und unter Verwendung von Stärke als Indikator mit 0·1 n-Jodlösung zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an As_2O_3 wurde die Jodverarmung und dadurch die Menge des gebildeten AgJ berechnet. Alle für die Errechnung erforderlichen Daten sowie Angaben, wieviel Prozent des vorhandenen Ag-Saccharins zu AgJ umgesetzt wurden, sind in den Tabellen enthalten. Die Ergebnisse der durch Maßanalyse gefundenen Werte für die Menge des gebildeten AgJ wurden mehrfach durch gravimetrische Bestimmungen kontrolliert; dieselben erfolgten in der Regel so, daß nach Beendigung des Schüttelns der Bodenkörper abfiltriert und mit dem angewandten Lösungsmittel jodfrei gewaschen wurde[33]; hierauf wurde nach Digestion des Rückstandes mit warmer HNO_3 das AgJ isoliert und ausgewogen.

Die von uns bei Zimmertemperatur durchgeführten Schüttelversuche stellen eine milde Art der Einwirkung von Jod auf Ag-Saccharin dar und deshalb kommen die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Jodlösungen deutlich zum Ausdruck. Die maßanalytische Methode zur Bestimmung der Umsetzung gestattet durch die schnelle und einfache Durchführbarkeit ein großes Versuchsmaterial zu überprüfen.

Von Parallelversuchen konnte von Haus aus nur eine Übereinstimmung in der Größenordnung erwartet werden; es handelt sich ja hier um Reaktionen im heterogenen System, deren Geschwindigkeit bekanntlich von vielen Faktoren abhängig ist, die sehr schwer zu beeinflussen und kaum gleich zu gestalten sind. (Teilchengröße des festen Ag-Saccharins, Diffusionsgeschwindigkeit, Schüttelgeschwindigkeit, Temperatur.) Wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, reichen aber auch die von uns eingehaltenen, ziemlich rohen Bedingungen aus, um ein hinreichend eindeutiges Bild von einer Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods zu erhalten.

---

[32] Sofern die Wirksamkeit mehrerer Aktivatoren untersucht wurde, gelangten dieselben stets in äquimolaren Mengen zur Anwendung.

[33] Bei Anwendung von CS_2 als Lösungsmittel ist es erforderlich, das bereits jodfreie Produkt auch mit Äther zu waschen, um das in CS_2 unlösliche N-Jodsaccharin in Lösung zu bringen.

Versuche über die Wirksamkeit schwefelhaltiger Verbindungen.

I. Wirksamkeit von Benzylsulfid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Daß Benzylsulfid in keinem der angeführten Lösungsmittel Jod verbraucht, wurde in allen Fällen durch Blindversuche festgestellt. Es wurden stets Parallelversuche durchgeführt, bei welchen bei gleicher Konzentration der beteiligten Stoffe und gleicher Schüttelzeit das Jod einerseits in benzylsulfidfreien, anderseits in benzylsulfidhaltigen Lösungen zur Einwirkung auf Ag-Saccharin gelangte.

Violette, inaktive Jodlösungen.

A. Schwefelkohlenstoff (CS_2) (p. a.).

Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Jod in CS_2 durch Zusatz von Benzylsulfid wurde unter Variation der Konzentration aller beteiligten Stoffe sowie der Schüttelzeit überprüft. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1—5 enthalten.

Tabelle 1.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g $(C_7H_7)_2S$	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des umgesetzten Ag-Sacch.
1	$5^1/_2$ St.	0·0915	0·9144	0·5988	50·42	0·2615	0·4838	**99·7**
		0·9080	—	0·6016	69·32	0·0290	0·0537	**11·00**
2	6 St.	0·6379	0·6248	0·5750	30·37	0·2520	0·4662	**100**
		0·6404	—	0·5753	48·56	0·0241	0·0446	**9·5**
3	6 St.	0·5977	0·5208	0·5874	27·47	0·2490	0·4606	**96·8**
		0·6084	—	0·5910	46·50	0·0182	0·0337	**7·0**

Aus der vorstehenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die Verwendung eines Jodüberschusses sowie größerer Mengen Benzylsulfid und lange Schüttelzeit eine quantitative Umsetzung zu AgJ herbeiführt, während reine Jod-CS_2-Lösungen höchstens 11% AgJ bilden. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Versuchsergebnisse bei geringerer Benzylsulfidmenge und kürzerer Schüttelzeit.

Tabelle 2.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g $(C_7H_7)_2S$	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des umgesetzten Ag-Sacch.
1	½ St.	0·6445	0·4327	0·5874	34·04	0·2125	0·3931	82·6
		0·6355	—	0·5842	49·02	0·0134	0·0248	5·2
2	2 St.	0·6076	0·2268	0·5664	32·25	0·1983	0·3669	80·0
		0·6135	—	0·5860	47·32	0·0129	0·0239	5·0
3 a	½ St.	0·6336	0·2134	0·5814	37·57	0·1567	0·2899	61·6
3 b		6·6330	0·2140	0·5792	37·60	0·1559	0·2884	61.5

Nach Tabelle 2 hängt, wie zu erwarten war, das Ausmaß der Umsetzung von Ag-Saccharin zu AgJ sowohl von der Schüttelzeit als auch von der Konzentration des Aktivators ab. Es entstehen aber bereits auch unter diesen Bedingungen sehr beträchtliche Mengen AgJ. Bei Versuch 3 b wurde vom Bodenkörper abfiltriert, das Jod mit CS_2 vollkommen ausgewaschen und hierauf im Filtrat das unverbrauchte Jod titriert.

Tabelle 3.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g $(C_7H_7)_2S$	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des umgesetzten Ag-Sacch.
1	½ St.	0·3760	0·426	0·5855	15·19	0·1832	0·3389	71·5
		0·3807	—	0·5893	29·37	0·0080	0·0148	3·1
2	½ St.	0·3807	0·2168	0·5886	15·97	0·1780	0·3293	69·1
		0·3821	—	0·5897	29·40	0·0090	0·0167	3·5

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von Versuchen angeführt, bei welchen eine geringere Jodmenge verwendet wurde als bei

den in den Tabellen 1 u. 2 angeführten Versuchen. Das Ausmaß der AgJ-Bildung ist trotzdem sehr beträchtlich.

Aus den in der folgenden Tabelle 4 angeführten Versuchen ist die Wirksamkeit kleiner Mengen Benzylsulfid zu ersehen.

Tabelle 4.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 A_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des umgesetzten Ag-Saech.
1	$2^3/_4$ St.	0·6565	0·1041	0·6018	38·98	0·1618	0·2993	**61·4**
		0·6374	—	0·5768	48·97	0·0159	0·0294	**6·3**
2	$2^1/_2$ St.	0·6611	0·0484	0·6653	45·60	0·0824	0·1524	**28·0**
		0·6884	—	0·6883	53·34	0·0110	0·0203	**3·6**
3 a	2 St.	0·5793	0·0237	0·5768	41·92	0·0472	0·0873	**18·7**
b		0·5774	—	0·5752	44·49	0·0127	0·0235	**5·0**
4	2 St.	0·6330	0·0054	0·5794	49·78	0·0012	0·0022	**0·5**
		0·6337	—	0·5796	49·86	0·0009	0·0017	**0·4**

Nach den Ergebnissen der in Tabelle 4 angeführten Versuche darf die Menge des Aktivators nicht beliebig weit herabgesetzt werden, sondern es besteht ein Schwellenwert, unterhalb welchem keine Wirksamkeit des Aktivators nachweisbar ist. Die bei Versuch 3 a verwendete Menge Benzylsulfid war in dem verwendeten Versuchsvolumen die geringste, bei der mit Sicherheit eine Aktivierung des Jods noch festgestellt werden konnte.

Schließlich seien noch die Ergebnisse einiger gravimetrischer Kontrollversuche in Tabelle 5 mitgeteilt.

Daß bei den gravimetrischen Versuchen stets mehr AgJ gefunden wurde, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei der Filtration und beim Waschen des Bodenkörpers der Zutritt von Luftfeuchtigkeit nicht völlig verhindert werden kann. Daß kleine Mengen Wasser einen beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion von Ag-Saccharin mit Jod in CS_2 ausüben, wurde bereits in der 1. Mitteilung [34] angeführt.

[34] Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 425, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 425.

Tabelle 5.

	1. 45 Min. $CS_2 + (C_7H_7)_2S$		2. 45 Min. $CS_2 + (C_7H_7)_2S$		3. 45 Min. CS_2 ohne Zusatz	
	Titrationsversuch	**Gravimetr. Versuch**	**Titrationsversuch**	**Gravimetr. Versuch**	**Titrationsversuch**	**Gravimetr. Versuch**
Eingewogen	0·3199 *g* Jod	0·3203 *g* Jod	0·3128 *g* Jod	0·3148 *g* Jod	0·3201 *g* Jod	0·3196 *g* Jod
	0·2139 *g* $(C_7H_7)_2S$	0·213 *g* $(C_7H_7)_2S$	0·1090 *g* $(C_7H_7)_2S$	0·1096 *g* $(C_7H_7)_2S$	—	—
	0·2912 *g* Ag-Sacch.	0·2916 *g* Ag-Sacch.	0·2820 *g* Ag-Sacch.	0·2832 *g* Ag-Sacch.	0·2895 *g* Ag-Sacch.	0·2899 *g* Ag-Sacch.
Verbraucht	16·47 cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	—	16·52 cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	—	24·88 cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	—
	0·1109 *g* Jod zur AgJ-Bildung	—	0·1031 *g* Jod zur AgJ-Bildung	—	0·0043 *g* Jod zur AgJ-Bildung	—
Gebildetes AgJ	Berechnet: 0·2052 *g* AgJ	Auswaage: 0·2222 *g* AgJ	Berechnet: 0·1907 *g* AgJ	Auswaage: 0·2090 *g* AgJ	Berechnet: 0·0080 *g* AgJ	Auswaage: 0·0120 *g* AgJ
	Umgesetzt: **87·0%** des Ag-Sacch.	Umgesetzt: **94·1%** des Ag-Sacch.	Umgesetzt: **83·5%** des Ag-Sacch.	Umgesetzt: **91·1%** des Ag-Sacch.	Umgesetzt: **3·4%** des Ag-Sacch.	Umgesetzt: **5·1%** des Ag-Sacch.

B. Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4).

Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel konnten wegen der geringen Löslichkeit nur kleine Men-

Tabelle 6.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag.-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	$1^1/_2$ St.	0·1872	0·1184	0·2905	7·98	0·0859	0·1589	**67·5**
		0·1780	—	0·2798	13·86	0·0021	0·0039	**1·7**

gen Jod eingewogen werden. Die vorstehenden Versuche der Tabelle 6 zeigen, daß CCl_4 wie CS_2 ein inaktives Lösungsmittel ist. Zusatz von Benzylsulfid zur Jod-CCl_4-Lösung bewirkt Farbenwechsel nach Braun und wesentliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods.

C. Perchloräthylen ($CCl_2{=}CCl_2$).

Perchloräthylen stellt ein gutes Solvens für Jod dar; die violette inaktive Jodlösung in C_2Cl_4 wird durch Benzylsulfid stark umgefärbt und hiedurch auch die Reaktionsfähigkeit des Jods weitgehend erhöht, wie nachstehende Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* Benzylsd.	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	½ St.	0·6334	—	0·5792	48·44	0·0186	0·0344	**7·3**
2	½ St.	0·6326	0·2262	0·5814	34·75	0·1915	0·3542	**75·2**
		0·6310	—	0·5808	48·08	0·0208	0·0385	**8·2**
3	½ St.	0·6310	0·224	0·5800	35·55	0·1798	0·3326	**70·8**
		0·6312	—	0·5802	48·29	0·0183	0·0339	**7·2**

D. Trichloräthylen ($CCl_2{=}CHCl$).

Ebenso wie CS_2, CCl_4 und $CCl_2:CCl_2$ ist die Jodlösung in $CCl_2:CHCl$ violett und inaktiv gegenüber Ag-Saccharin; da Jod in Trichloräthylen ziemlich schwer löslich ist, wurden bei den in der folgenden Tabelle 8 beschriebenen Versuchen je 40 cm^3 dieses Lösungsmittels verwendet.

Tabelle 8.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6382	0·2148	0·5804	34·25	0·2035	0·3765	**80·1**
		0·6354	—	0·5800	50·06	Ø	Ø	**0·0**

Violette, zum Teil aktive Jodlösungen.

E. Azetylendichlorid (CHCl=CHCl).

Wird etwa 0·6 *g* Jod in 30 cm^3 Azetylendichlorid eingetragen, so löst es sich zunächst nur teilweise, wobei die Lösung eine violette Farbe annimmt. Bei dem zur vollkommenen Auflösung dieser Jodmenge erforderlichen längeren Stehen tritt Braunfärbung auf. Offenbar handelt es sich hier um eine langsame Bildung der für braune Jodlösungen charakteristischen Solvate. Wird in eine solche braune Lösung von Jod in Azetylendichlorid Ag-Saccharin suspendiert und geschüttelt, so erfolgt nahezu momentan Umfärbung nach Violett. Vermutlich ist die Geschwindigkeit der AgJ-Bildung aus Ag-Saccharin und dem Jodsolvat weitaus größer als die Geschwindigkeit der Solvatbildung. Die Tatsache, daß in Azetylendichlorid braune Jodsolvate auftreten, steht im Einklang damit, daß solche Lösungen mit Ag-Saccharin beträchtliche Mengen AgJ bilden können. Wird Benzylsulfid zu einer Lösung von Jod in Azetylendichlorid hinzugefügt, so verstärkt sich die Braunfärbung und es erfolgt quantitative AgJ-Bildung.

Tabelle 9.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6380	—	0·5550	43·60	0·0847	0·1567	**34·9**
2	1 St.	0·6358	0·2154	0·5478	31·18	0·2401	0·4442	**100·0**
		0·6366	—	0·5570	43·62	0·0830	0·1536	**34·0**

F. Chloroform ($CHCl_3$).

Chloroform löst Jod mit violetter Farbe; eine Jod-Chloroformlösung setzt aber Ag-Saccharin viel weitgehender zu AgJ um als eine Jod-CS_2-Lösung (vgl. I. Mitteilung). Der umfärbende und aktivierende Einfluß von Benzylsulfid zeigt sich aber auch hier sehr deutlich. Dies geht aus Tabelle 10 hervor.

Tabelle 10.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	$^3/_4$ St.	0·3782	0·1247	0·5816	9·72	0·2548	0·4714	**100**
		0·3656	—	0·5807	25·71	0·0393	0·0727	**15·5**
2	$^1/_2$ St.	0·3414	0·1148	0·5418	10·15	0·2126	0·3933	**90·2**
		0·3345	—	0·5352	23·01	0·0424	0·0784	**18·1**

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle 11 wurden größere Jodmengen auf Ag-Saccharin in $CHCl_3$ ohne Aktivator einwirken gelassen; wegen der Schwerlöslichkeit von Jod in Chloroform war es aber erforderlich, je 60 cm^3 $CHCl_3$ zu verwenden.

Tabelle 11.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	$^3/_4$ St.	0·4612	—	0.2891	33·94	0·0304	0·0562	**24·0**
		0·4392	—	0·2742	31·96	0·0336	0·0621	**28·0**

G. Toluol ($C_6H_5CH_3$).

Wir untersuchten zunächst das Toluol purum und erhielten folgende Resultate.

Tabelle 12.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	2 St.	0·3878	0·2196	0·2858	20·70	0·1253	0·2318	**100**
		0·3872	—	0·2872	20·60	0·1260	0·2331	**100**
2	$^1/_2$ St.	0·3874	—	0·2880	23·57	0·0882	0·1632	**69·9**

Demnach erfolgt in Toluol purum bei einer Schüttelzeit von zwei Stunden mit und ohne Zusatz von Benzylsulfid bereits quantitative Umsetzung zu AgJ. Die Lösung von Jod im Toluol purum hatte eine rotbraune Mischfarbe, während sie nach Zusatz von Benzylsulfid tiefbraun wurde. Die enorme Reaktionsfähigkeit der Lösung von Jod in Toluol purum ist aber lediglich auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückzuführen, denn Versuche mit Toluol p. a. (Kahlbaum, schwefelfrei) ergaben ganz andere Resultate (Tabelle 13); es ist demnach bei Versuchen über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln auf die Reinheit derselben zu achten, da sonst bei der Anwesenheit von gegenüber Jod koordinationsfähigen Verunreinigungen Irrtümer entstehen können.

Tabelle 13.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	½ St.	0·3892	—	0·2872	28·35	0·0294	0·0544	**23·4**
		0·3874	—	0·2874	28·34	0·0277	0·0512	**22·0**
2	35 Min.	0·3856	0·125	0·5803	18·12	0·1556	0·2879	**61·25**
		0·3844	—	0·5813	28·96	0·0169	0·0313	**6·6**
3	½ St.	0·3852	0·2243	0·2883	22·06	0·1052	0·1946	**83·35**
4	2 St.	0·3846	0·2463	0·2872	21·35	0·1099	0·2033	**87·4**
		0·3871	—	0·2896	27·66	0·0360	0·0666	**28·4**

Die Lösungen von Jod in Toluol sind fast rein violett gefärbt; bei längerem Schütteln und bei großen Jodkonzentrationen erfolgt auch in Toluol p. a. recht beträchtliche Umsetzung zu AgJ (vgl. 1, 2, 4 der Tabelle 13). Zusatz von Benzylsulfid zur Jodlösung in Toluol bewirkt tiefgehende Umfärbung nach Braun und weitgehende Vermehrung des gebildeten AgJ.

Braune Jodlösungen.

H. Äther (absolut) $(C_2H_5)_2O$.

Die braunen ätherischen Jodlösungen vermögen naturgemäß recht beträchtliche Mengen AgJ zu bilden, erreichen aber den-

noch lange nicht die Reaktionsfähigkeit von Jod-Schwefelkohlenstofflösungen, die durch Benzylsulfid aktiviert sind: Dies geht aus der folgenden Tabelle 14 hervor.

Tabelle 14.

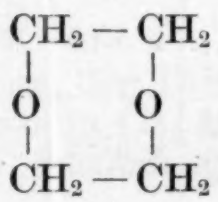
Nr.	Schüttelzeit	Verwendet				Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		Solvens	*g* Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	CS_2	0·3889	0·2206	0·5751	15·42	0·1932	0·3574	**76·7**
		Äther	0·3896	—	0·5734	22·42	0·1050	0·1942	**41·8**
2	1 St.	CS_2	0·3903	0·2302	0·5714	15·21	0·1973	0·3650	**78·9**
		Äther	0·3922	—	0·5765	22·36	0·1084	0·2005	**42·9**

Obwohl die braunen ätherischen Jodlösungen gegenüber Silbersaccharin recht wirksam sind, gelingt es analog wie bei den Jodlösungen in Toluol, Chloroform und Azetylendichlorid auch die Reaktionsfähigkeit von Jod in ätherischer Lösung durch Zusatz von Benzylsulfid weitestgehend zu erhöhen (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* $(C_7H_7)_2S$	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod für AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	35 Min.	0·6370	0·2186	0·5780	34·19	0·2030	0·3755	**80·2**
		0·6371	—	0·5786	43·64	0·0832	0·1539	**32·8**
2	1 St.	0·6366	—	0·5808	43·22	0·0880	0·1628	**34·6**

J. Dioxan.



(Vergleich der Wirksamkeit einer Jodlösung in Dioxan mit einer Jod-CS_2-Lösung.)

Tabelle 16.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		Solvens	g Jod	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur Ag J-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	30 cm^3 Dioxan	0·6349	0·5830	40·47	0·1212	0·2242	**47·5**
		30 cm^3 CS_2	0·6334	0·5810	49·86	0·0006	0·0011	**0·2**

Aus dem Ergebnis der in Tabelle 16 angeführten Schüttelversuche ergibt sich, daß die braune Jodlösung in Dioxan recht wirksam gegenüber Ag-Saccharin ist.

II. Wirksamkeit von Phenylsulfid (und Iso-Phenylsulfid).

(Vergleich mit der Wirksamkeit von Benzylsulfid.)

Als Lösungsmittel wurde zu diesen und zu allen übrigen in den folgenden Tabellen beschriebenen Versuchen, falls nicht ausdrücklich anders bemerkt, 30 cm^3 CS_2 (p. a.) verwendet.

Tabelle 17.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	g Aktivator	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur Ag J-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6344	0·186 Phenylsulfid	0·5798	46·96	0·0384	0·0710	**15·1**
		0·6348	0·187 Iso-Phenylsulfid	0·5804	48·28	0·0221	0·0409	**8·7**
2	1½ St.	0·4981	— kein Akt.	0·5734	38·41	0·0106	0·0196	**4·2**
		0·4997	0·191 Phenylsulfid	0·5765	35·79	0·0455	0·0842	**18·0**
		0·5014	0·2246 Benzylsulfid	0·5782	24·05	0·1961	0·3628	**77·5**

Infolge der Nachbarschaft der Phenylgruppen besitzt das Schwefelatom im Phenylsulfid fast keine Koordinationsfähigkeit für Jod. Es färbt die CS_2-Jodlösung nicht sichtbar um und vermag im Gegensatz zu Benzylsulfid dieselbe nur unwesentlich zu aktivieren. Das Iso-Phenylsulfid unterscheidet sich in seinem Verhalten zur Jod-CS_2-Lösung nicht wesentlich vom Phenylsulfid. (Versuch 1 der Tabelle 17.)

III. Wirksamkeit von Benzyl-Phenylsulfid, $C_6H_5.CH_2.S.C_6H_5$.

(Vergleich mit der Wirksamkeit von Benzylsulfid.)

Der Zusatz von Benzyl-Phenylsulfid bewirkt eine zwar schwache, aber immerhin merkliche Umfärbung der Jodschwefelkohlenstofflösung nach Braun. Beim Eintragen von Ag-Saccharin nimmt die Jod-CS_2-Lösung, welche Benzyl-Phenylsulfid gelöst enthält, bald wieder die normale violette Farbe der Jod-CS_2-Lösung an; diese Erscheinung glauben wir darauf zurückführen zu dürfen, daß das in solvatisierter Form vorhandene Jod vom Silber-Saccharin schnell zur AgJ-Bildung verbraucht wird. Auch bei Versuchen, bei denen Benzylsulfid als Aktivator fungierte, konnte mitunter nach dem Schütteln Wiederkehr des violetten bzw. roten Farbtones beobachtet werden, wofür wir die gleiche Ursache annehmen.

Tabelle 18.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g Aktivator	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6324	—	0·5800	49·05	0·0098	0·0181	**3·9**
		0·6360	0·200 $C_6H_5.S.C_7H_7$	0·5814	43·97	0·0779	0·1441	**30·6**
2	1 St.	0·6360	0·201 $C_6H_5.S.C_7H_7$	0·5808	42·56	0·0958	0·1772	**37·7**
		0·6357	0·201 $C_6H_5.S.C_7H_7$	0·5800	42·21	0·999	0·1848	**39·3**
3	3/4 St.	0·6410	0·1980 $C_6H_5.S.C_7H_7$	0·5802	44·50	0·0762	0·1410	**30·0**
		0·6418	0·2124 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·5805	34·19	0·2079	0·3846	**81·8**

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 18 besagen, daß Zusatz von Phenylbenzylsulfid das in CS_2 gelöste Jod aktiviert, jedoch in einem weit geringeren Ausmaß als Benzylsulfid.

IV. Vergleich der Wirksamkeit von $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$, $C_6H_5.CH_2.S.C_6H_5$ und $C_6H_5.S.C_6H_5$.

Tabelle 19.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g Aktivator	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	3/4 St.	0·6349	0·1869 $C_6H_5.S.C_6H_5$	0·5811	47·27	0·0349	0·0646	**13·7**
		0·6342	0·1996 $C_6H_5.S.C_7H_7$	0·5800	43·66	0·0801	0·1482	**31·5**
		0·6361	0.2145 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·5791	33·73	0·2080	0·3848	**82·0**
2	1 St.	0·6390	0·187 $C_6H_5.S.C_6H_5$	0·5808	47·17	0·0403	0·0746	**15·8**
		0·6390	0·2025 $C_6H_5.S.C_7H_7$	0·5784	43·09	0·0921	0·1704	**36·4**
		0·6380	0·219 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·579	34·35	0·2020	0·3737	**79·7**

Aus Tabelle 19 geht deutlich hervor, daß Benzyl-Phenylsulfid ebenso wie in seiner Konstitution auch in seinem Verhalten gegenüber Jod-CS_2-Lösung eine mittlere Stellung zwischen Phenylsulfid und Benzylsulfid einnimmt.

V. Wirksamkeit von Triphenylmethyl-Phenylsulfid, $(C_6H_5)_3.C.S.C_6H_5$.

Diese Verbindung wurde nach E. von Meyer[35] und P. Fischer aus Triphenyl-Chlormethan und Thiophenol dargestellt.

Beim Eintragen der CS_2-Lösung von Triphenylmethyl-Phenylsulfid in die Jod-CS_2-Lösung fiel sofort das Jodadditionsprodukt dieses Sulfids in dunkelbraunen, fast schwarzen Kristallen aus und die überstehende Flüssigkeit färbte sich bräunlich. Nach einstündigem Schütteln mit Ag-Saccharin war das gesamte Jodadditionsprodukt verschwunden und die über dem Bodenkörper befindliche Lösung wieder rein violett. Es liegt demnach dieselbe Erscheinung vor, wie sie bei den Versuchen mit Benzyl-Phenyl-sulfid beobachtet wurde. Dieser schnelle Jodentzug durch Silber-Saccharin ist besonders bemerkenswert, weil das Polyjodidjod erst durch Azeton abtrennbar ist. (Siehe Seite 38.)

[35] J. prakt. Chem. [2] 82, 1910, S. 524.

Tabelle 20.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	*g* $(C_6H_5)_3$ C.S.C_6H_5	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6359	0·353	0·5820	40·33	0·1240	0·2294	**48·7**
2	1 St.	0·6367	0·353	0·5827	40·62	0·1211	0·2240	**47·5**

Aus den Ergebnissen der obenstehenden Tabelle 20 ergibt sich, daß Triphenylmethyl-Phenylsulfid ein recht wirksamer Aktivator ist. Der Vergleich mit den Tabellen 18 u. 19 zeigt, daß diese Verbindung die Reaktionsfähigkeit des Jods in CS_2-Lösung noch stärker erhöht als äquivalente Mengen Benzylphenylsulfid.

VI. Versuche über die Wirksamkeit von Methyl- und Äthylsulfid.

Diese beiden Verbindungen bewirken starke Umfärbung und Aktivierung der Jod-CS_2-Lösung.

a) Äthylsulfid.

(Vergleich seiner Wirksamkeit mit Benzylsulfid.)

Tabelle 21.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	*g* Aktivator	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6338	0·090 Äthylsulfid	0·5803	34·90	0·1909	0·3532	**75·1**$_5$
2	1 St.	0·6343	0·090 Äthylsulfid	0·5782	34·51	0·1963	0·3632	**77·3**
		0·6347	0·2132 Benzylsulfid	0·5794	34·22	0·2004	0·3707	**79·0**

Äthylsulfid erhöht die Reaktionsfähigkeit der Jod-CS_2-Lösung gegenüber Ag-Saccharin weitgehend, übertrifft aber nicht das Benzylsulfid an Wirksamkeit. Daraus glauben wir folgern zu können, daß die durch die CH_2-Gruppe vom Schwefel entfernten Phenylreste die Bindefähigkeit des Schwefels für Jod nicht verringern.

b) Methylsulfid.

(Vergleich der Wirksamkeit mit Äther.)

Die folgende Tabelle 22 zeigt das Aktivierungsvermögen verschiedener Mengen Methylsulfid gegenüber Jod-CS_2-Lösung.

Tabelle 22.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	*g* $(CH_3)_2S$	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6348	0·080	0·5803	45·45	0·0580	0·1073	**22·8**
		0·6348	0·081	0·5834	45·18	0·0614	0·1136	**24·0**
2	1 St.	0·6379	0·150	0·5798	40·81	0·1200	0·2220	**47·3**
3	1 St.	0·6360	0·220	0·580	34·11	0·2031	0·3757	**80·0**

Auch nach dem Eintragen sehr kleiner Mengen Methylsulfid (Versuche 1 der Tabelle 22), tritt deutliche Umfärbung nach Braun auf. Nach dem Schütteln besitzt die Jod-CS_2-Lösung auch bei Verwendung von Methylsulfid als Aktivator die rotbraune Mischfarbe. Da Methylsulfid bekanntlich einen sehr niedrigen Siedepunkt besitzt, kann angenommen werden, daß sich diese Substanz während des Versuches teilweise verflüchtigt hat. Die bei den Versuchen der Tabelle 22 erzielten Umsetzungen entsprechen daher nicht dem Aktivierungsvermögen der eingewogenen Mengen Methylsulfid, sondern sind kleiner. Aus diesem Grunde ist die Wirksamkeit von Methylsulfid nicht mit dem Aktivierungsvermögen äquivalenter Mengen anderer nicht flüchtiger Katalysatoren vergleichbar. In der folgenden Tabelle 23

Tabelle 23.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	*g* Aktivator	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6345	0·25 $(CH_3)_2S$	0·5817	31·73	0·2318	0·4288	**91·0**
		0·6358	0·28 $(C_2H_5)_2O$	0·5822	48·71	0·0175	0·0324	**6·9**

wird die von zugesetztem Methylsulfid erzielte Aktivierung mit der von äquivalenten Mengen des ungefähr gleichflüchtigen Äthyläthers bewirkten Reaktionserhöhung verglichen. Kp. von $(CH_3)_2S = 38°$, Kp. von $(C_2H_5)_2O = 35°$.

Aus dem Vergleich der beiden von den gleichen Fehlerquellen beeinflußten Resultate der Tabelle 23 ergibt sich, daß das S-Atom des Methylsulfids viel mehr zur Koordination von Jod neigt als das O-Atom des Äthyläthers.

VII. Versuche über die Wirksamkeit von Thiophen.

Tabelle 24.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g Thiophen	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6320	0·1550	0·5752	47·64	0·0274	0·0507	**10·9**
2	1 St.	0·6340	0·0880	0·5771	47·98	0·0250	0·0463	**9·9**
		0·6358	—	0·5802	49·65	0·0057	0·0105	**2·2**

Thiophen, das Jod zwar mit rotbrauner Farbe löst, vermag, in den angegebenen Mengen zu einer Jod-CS_2-Lösung hinzugefügt, letztere nicht sichtbar umzufärben und erhöht deren Reaktionsfähigkeit nur ganz unwesentlich.

VIII. Versuche über die Wirksamkeit von Disulfiden.

(Vergleich mit den entsprechenden Monosulfiden.)

Untersucht wurden:

Benzyldisulfid, $C_6H_5.CH_2.S.SCH_2.C_6H_5$, und Phenyldisulfid, $C_6H_5.S.S.C_6H_5$.

Das Benzyldisulfid wurde nach E. Fromm[36] und Ph. Schmoldt aus Benzalchlorid und NaSH dargestellt, das Phenyldisulfid nach R. Otto[37] durch Oxydation von Thiophenol mit HNO_3 erhalten. Diese Disulfide bewirken weder Umfärbung noch nennenswerte Aktivierung einer Jod-CS_2-Lösung. In der folgenden Tabelle 25 wird die Wirksamkeit von Jod in einer Schwefelkohlenstofflösung ohne Zusatz mit Jod-CS_2-Lösungen verglichen, die Benzyldisulfid bzw. Benzylsulfid gelöst enthalten.

[36] Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 2870.
[37] Liebigs Ann. *143*, 1867, S. 213.

Tabelle 25.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* Zusatz	*g* Ag-Saccharin	*cm*³ As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	½ St.	0·6339	—	0·5806	49·56	0·0049	0·0091	**1·9**
		0·6340	0·2561 $C_7H_7.S.S.C_7H_7$	0·5809	48·53	0·0181	0·0335	**7·1**
		0·6338	0·2276 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·5809	36·21	0·1742	0·3223	**68·5**
2	½ St.	0·6354	0·9845 $C_7H_7.S.S.C_7H_7$	0·5770	48·63	0·0182	0·0337	**7·2**
		0·6368	0·855 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·5795	35·89	0·1813	0·3354	**71·5**

Versuch 2 obenstehender Tabelle zeigt, daß auch eine größere Menge Benzyldisulfid die Reaktionsfähigkeit einer Jod-CS_2-Lösung nicht beeinflußt.

In der folgenden Tabelle 26 sind Versuche über die Wirksamkeit von Phenyldisulfid und Phenylsulfid enthalten.

Tabelle 26.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* Zusatz	*g* Ag-Saccharin	*cm*³ As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6362	—	0·5811	49·79	0·0043	0·0080	**1·7 %**
		0·6356	0·2206 $C_6H_5.S.S.C_6H_5$	0·5793	48·88	0·0152	0·0281	**6·0 %**
2	1 St.	0·6352	0·2181 $C_6H_5.S.S.C_6H_5$	0·5819	48·98	0·0135	0·0250	**5·25 %**
		0·6335	0·185 $C_6H_5.S.C_6H_5$	0·5821	47·44	0·0330	0·0610	**12·9 %**

Aus Tabelle 26 ersieht man, daß Phenyldisulfid die Jod-CS_2-Lösung noch weniger beeinflußt als die beiden schwach wirksamen Stoffe Phenylsulfid und Benzyldisulfid.

IX. Wirksamkeit von Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen.

(Vergleich seiner Wirksamkeit mit Benzylsulfid.)

Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen färbt, in der angewandten Menge zu einer Jod-CS_2-Lösung hinzugefügt, letztere tiefbraun.

Tabelle 27.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	*g* Aktivator	*g* Ag-Saccharin	*cm*³ As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur Ag J-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
		0·2998	—	0·1728	23·67	Ø	Ø	Ø
1	1¼ St.	0·3070	0·1850 CH_3S / CH_3S >C= =C< $S\,CH_3$ / $S\,CH_3$	0·1728	20·85	0·0424	0·0784	**56·1**
2	1¼ St.	0·2975	0·190 CH_3S / CH_3S >C= =C< $S\,CH_3$ / $S\,CH_3$	0·3475	17·09	0·0806	0·1491	**53·0**
		0·3000	0·2135 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·3502	12·95	0·1357	0·2510	**88·5**

Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen vermag die Jodlösung recht stark zu aktivieren. Der Zusatz von dieser Verbindung zur Jod-CS_2-Lösung ist jedoch weniger wirksam als die etwa äquimolekulare Menge Benzylsulfid, obwohl im Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen vier Schwefelatome enthalten sind.

Unter Verwendung von Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen als Aktivator wurde folgender Versuch angestellt, um über die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes Auskunft zu gewinnen. 1·1 *g* Gramm Jod wurden in CS_2 p. a. aufgelöst und ½ *g* Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen hinzugfügt. In diese braune Lösung wurden noch 0·8 *g* Ag-Saccharin eingetragen und eine Stunde bei Feuchtigkeitsabschluß unter Rückflußkühlung gekocht. Nach zwanzigstündigem Stehen wurde der Bodenkörper abfiltriert und mit CS_2 jodfrei gewaschen. Um das in CS_2 unlösliche N-Jodsaccharin aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, wurde der jodfreie Körper mit absolutem Äther gekocht und gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde derselbe analysiert.

Ag-Bestimmung. (Zersetzung mit Schwefelammon, Auflösung des gebildeten Ag_2S in HNO_3, Fällung und Wägung als AgCl.)

Einwaage: 0·2389 *g* Substanz
Auswaage: 0·1359 *g* Ag Cl. Gefunden: 42·65% Ag.

Jodbestimmung (Carius).

Einwaage: 0·1289 *g*
Auswaage: 0·1200 *g* Ag J. Gefunden: 50·32% J.

Demnach auf die Einwaage berechnet 93·08% AgJ.

X. Wirksamkeit der beiden isomeren Perthiooxalsäuredimethylester.

Die beiden isomeren Verbindungen wurden uns von Herrn Fetkenheuer in schmelzpunktsreiner Form zur Verfügung gestellt; sie sind gegenüber in CS_2 gelöstem Jod beständig. Die Umfärbung von CS_2-Jodlösung durch diese Verbindungen ist darum weniger charakteristisch, weil sich dieselben in reinem CS_2 mit gelber Farbe lösen. Das Aktivierungsvermögen der beiden isomeren Perthiooxalsäuredimethylester ist sehr beträchtlich. Zur Feststellung des Ausmaßes der AgJ-Bildung mußte die Rücktitration des unverbrauchten Jods nach Filtration über Glaswolle im Filtrat vorgenommen werden, da Ag-Saccharin und Perthiooxalsäuredimethylester in wässeriger Lösung unter Ag_2S-Bildung miteinander reagieren.

Tabelle 28.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	g Jod	*g* $\begin{matrix}CS.SCH_3\\ \vert\\ CS.SCH_3\end{matrix}$	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
½ Stunde	0·6368	Ø	0·5812	49·55	0·0079	0·0146	**3·1**
	0·6362	0·1892 Fp.: 100·9°	0·5822	31·86	0·2318	0·4288	**90·9**
	0·6365	0·1884 Fp.: 79·9°	0·5812	32·61	0·2226	0·4118	**87·5**

Die beiden von Fetkenheuer gefundenen Formen des $\begin{matrix}CS.SCH_3\\ \vert\\ CS.SCH_3\end{matrix}$ sind demnach gute Aktivatoren; in ihrer Wirksamkeit unterscheiden sie sich untereinander nur unwesentlich.

Versuche über die Wirksamkeit sauerstoffhaltiger Verbindungen.

I. Benzyläther.

(Vergleich seiner Wirksamkeit mit Benzylsulfid.)

Benzyläther ruft in den angewandten Mengenverhältnissen keine sichtbare Umfärbung der Jod-CS_2-Lösung hervor.

Tabelle 29.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g Zusatz	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·4980	—	0·5730	38·32	0·0116	0·0214	**4·6**
		0·5086	0·4000 $(C_7H_7)_2O$	0·5801	38·07	0·0254	0·0470	**10·0**
		0·5064	0·4235 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·5801	27·08	0·1627	0·3010	**64·1**
2	1 St.	0·4990	—	0·5749	38·62	0·0088	0·0163	**3·5**
		0·4996	0·4014 $C_7H_7.O.C_7H_7$	0·5762	36·93	0·0309	0·0572	**12·2**
		0·5007	0·4334 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·5758	27·47	0·1521	0·2814	**60·3**
3	1½ St.	0·5102	0·3970 $C_7H_7.O.C_7H_7$	0·5804	37·24	0·0376	0·0696	**14·8**
		0·5084	0·4200 $C_7H_7.S.C_7H_7$	0·582	23·81	0·2062	0·3815	**80·9**

Die aufgefundenen Unterschiede in der Wirksamkeit von Benzylsulfid und Benzyläther gegenüber Ag-Saccharin und Jod sind außerordentlich weitgehende.

II. Versuche über die Wirksamkeit von Phenyläther.

Während Benzyläther eine immerhin noch nachweisbare Erhöhung der Reaktionsfähigkeit einer Jod-CS_2-Lösung gegenüber Ag-Saccharin hervorruft, ist Phenyläther sowohl in bezug auf Umfärbung als auf Aktivierung einer violetten Jodlösung vollkommen unwirksam.

Tabelle 30.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* Phenyl-äther	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	$1^1/_2$ St.	0·6370	—	0·5807	50·10	0·0011	0·0020	**0·4**
		0·6366	0·3411	0·5808	50·07	0·0011	0·0020	**0·4**
2	1 St.	0·6380	0·3423	0·5810	50·31	Ø	Ø	Ø

III. Versuche über die Wirksamkeit von Ketonen.

Überprüft wurden: Benzophenon, Azetophenon, Dimethylpyron und Triketohydrindon. Alle genannten Verbindungen bewirken weder Umfärbung noch nennenswerte Aktivierung von violetten Jodlösungen.

a) Benzophenon in CS_2.

Tabelle 31.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* C_6H_5CO C_6H_5	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6500	0·3991	0·5849	50·14	0·0136	0·0252	**5·3**
		0·6472	—	0·5874	49·69	0·0165	0·0305	**6·4**
2	1 St.	0·6508	0·4008	0·5768	49·96	0·0167	0·0309	**6·6**
		0·6588	—	0·5787	50·57	0·0170	0·0314	**6·7**

b) Azetophenon und Benzophenon in je 60 *cm³* CCl_4.

Tabelle 32.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	g Jod	*g* Zusatz	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1 Stunde	0·6296	0·3169 $C_6H_5.CO.CH_3$	0·5790	49·61	Ø	Ø	Ø
	0·6368	0·501 $C_6H_5.CO.C_6H_5$	0·5799	50·01	Ø	Ø	Ø

c) Dimethylpyron besitzt (in CCl_4) immerhin noch nachweisbare Wirksamkeit auf die Bildung von AgJ (Tabelle 33).

Tabelle 33.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet				Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		Solvens	g Jod	g Aktivator	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1		60 cm^3 CCl_4	0·6360	0·248 Dimethylpyron	0·5794	48·50	0·0211	0·0390	**8·3 %**
		60 cm^3 CCl_4	0·6350	—	0·5802	50·05	—	0	**0**
2	2 Stunden	30 cm^3 CS_2	0·6354	0·2476 Dimethylpyron	0·5789	49·16	0·0115	0·0213	**4·5 %**
		30 cm^3 CS_2	0·6349	—	0·580	49·25	0·0098	0·0181	**3·9 %**
3	1 St.	30 cm^3 CS_2	0·6344	0·160 Ninhydrin	0·582	48·97	0·0129	0·0239	**5·1 %**

d) Triketohydrindon oder Ninhydrin vermag trotz Anhäufung von CO-Gruppen Jod-CS_2-Lösung weder umzufärben noch die Reaktionsfähigkeit derselben zu erhöhen (Versuch 3 der Tabelle 33).

Die Wirksamkeit von Thioketonen zu untersuchen, deren Vergleich mit Ketonen interessant wäre, war nicht möglich, da Thioketone wie Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon und 2, 3-Dimethyl-4-Thiochromon [38] mit Ag-Saccharin sofort Ag_2S bilden.

Versuche über die Wirksamkeit stickstoffhaltiger Verbindungen.

I. Pyridin und Chinolin.

Pyridin und noch mehr Chinolin besitzen Umfärbe- und Aktivierungsvermögen für die violette Jodlösung in CS_2, wie die nachstehenden Versuche zeigen.

a) Pyridin.

[38] Diese Verbindung wurde uns von Herrn Prof. Schönberg, Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Tabelle 34.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* Pyridin	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6334	0·08	0·5792	42·29	0·0967	0·1789	**38·1**
		0·6360	0·082	0·5813	42·48	0·0968	0·1791	**38·0**
2	1 St.	0·6339	0·151	0·5772	40·75	0·1167	0·2159	**46·2**
		0·6348	0·079	0·5768	41·81	0·1042	0·1928	**41·3**
3	1 St.	0·6346	0·156	0·5810	40·96	0·1148	0·2124	**45·2**
		0·6359	0·560	0·5768	40·34	0·1239	0·2292	**49·1**

b) Chinolin. Die Wirksamkeit eines Zusatzes von Chinolin auf eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, konnte auch durch Parallelversuche auf gravimetrischem Weg bestätigt werden. Die Ergebnisse derselben sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 35 a.

Schüttelzeit: 1 Stunde.

	Gravimetrisch	Maßanalytisch
Eingewogen	0·3169 *g* Jod	0·3167 *g* Jod
	0·130 *g* Chinolin	0·131 *g* Chinolin
	0·2900 *g* Ag-Saccharin	0·2914 *g* Ag-Saccharin
Verbraucht	—	18·91 cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration
	—	0·0767 *g* Jod zur AgJ-Bildung
Gebildetes AgJ	Auswaage 0·1372 *g* AgJ	0·1419 *g* AgJ
	Umsetzung von 58·4% | 60·1% des angewandten Ag-Saccharins	

Die Ergebnisse weiterer maßanalytischer Versuche mit Chinolin als Aktivator sind in Tabelle 35 b enthalten.

Tabelle 35 b.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	g Jod	*g* Chinolin	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1 St.	0·6347	0·131	0·5816	37·74	0·1557	0·2880	**61·1₅ %**
	0·6346	0·259	0·5812	32·96	0·2163	0·4002	**85·0 %**

Infolge der Löslichkeit von Ag-Saccharin in Pyridin und Chinolin sind die Ergebnisse der in Tabelle 35, a und b, enthaltenen Versuche nicht direkt vergleichbar mit den Resultaten sonstiger Aktivierungsversuche.

II. Wirksamkeit von Tetramethyldiaminobenzophenon.

(Vergleich mit Benzophenon.)

Das Michlersche Keton bewirkt gleichfalls Umfärbung nach Braun. Äquivalente Mengen dieser Verbindung und des Benzophenons aktivieren, wie nachstehende Versuche zeigen, Jod in CS_2-Lösung in einem sehr verschiedenen Ausmaß, woraus wir schließen, daß im Michlerschen Keton die Stickstoffatome als Koordinationszentren für das Jod aufzufassen sind.

Tabelle 36.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	*g* Zusatz	*g* Ag-Saccharin	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6362	0·268 Michlers Keton	0·5780	32·79	0·2201	0·4072	**87·0**
2	1 St.	0·6388	0·2686 Michlers Keton	0·5796	33·45	0·2142	0·3963	**84·4**
		0·6358	0·1834 Benzophenon	0·5802	49·65	0·0057	0·0105	**2·2**

III. Wirksamkeit von N-Phenylbenzaldoxim, $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5$ (O)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd nach E. Beckmann[39]. Bei

[39] Liebigs Ann. 367, 1909, S. 273.

Zugabe dieses stickstoffhaltigen Äthers wird die Jodschwefelkohlenstofflösung braun gefärbt, was auch bereits Beckmann beobachtet hat; nach Eintragen von Ag-Saccharin kehrt die ursprüngliche violette Farbe der Jod-CS_2-Lösung bald wieder zurück. (Vgl. hiezu Seite 533 u. 535.) Da bei Gegenwart dieses Aktivators der Titrationsumschlag unscharf ist, werden nur die durch Gewichtsanalyse gefundenen Werte in Tabelle 37 angegeben.

Tabelle 37.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Gebildetes Ag J	
		g Jod	*g* $C_6H_5.CH\begin{smallmatrix}-N.C_6H_5\\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}$	*g* Ag-Saccharin	Auswaage *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6358	0·195	0·5800	0·2546	**54·2**
2	1 St.	0·6360	0·1962	0·5807	0·2640	**56·1**
		0·6370	—	0·5802	0·0423	**9·0**

IV. Versuche über die Wirksamkeit von Azobenzol.

Wegen der starken Eigenfarbe des Azobenzols kann nicht entschieden werden, ob Azobenzol Umfärbung bewirkt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Ag-Saccharin mit Jod in CS_2 wird auch durch Anwesenheit einer größeren Menge Azobenzol nicht erhöht (Tabelle 38).

Tabelle 38.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
	g Jod	*g* Azobenzol	*g* Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Saccharins
1 Stunde	0·6362	0·182	0·5815	49·49	0·0081	0·0150	**3·2**
	0·6328	0·912	0·5816	48·93	0·0118	0·0218	**4·6**
	0·6328	—	0·5802	49·58	0·0035	0·0065	**1·4**

Darstellung von Jodadditionsverbindungen.

Wie bereits im allgemeinen Teil hervorgehoben, steht die Bildung von Koordinationsverbindungen des Jods und den als Aktivatoren wirksamen Substanzen mit der Aktivierbarkeit des Jods offenbar in direktem Zusammenhang.

Benzylsulfid-Dijodid, $(C_6H_5CH_2)S\ldots J_2$.

Diese Verbindung, die bereits von E. Fromm[40] isoliert und als Hauptvalenzverbindung mit vierwertigem Schwefel aufgefaßt wurde, ist von uns neuerdings dargestellt worden. Da in dieser Verbindung das gesamte Jod abtitrierbar ist, darf sie zweifellos zu den Polyjodiden gerechnet werden. Das Dijodid ist nach folgenden Methoden darstellbar:

1. Eine Lösung von 1 *g* Benzylsulfid in 10 cm^3 heißem Eisessig wird langsam mit einer Lösung von 1 *g* Jod in warmen Eisessig vereinigt und eine Viertelstunde im Ölbad bei einer Temperatur von 120° erhalten. Der in schönen Kristallen nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wird mit Eisessig und kurz mit Äther gewaschen. F. P. 63°.

2. 0·5 *g* Benzylsulfid und 0·2 *g* Jod werden in Chloroform 24 Stunden bei einer Temperatur von — 30° stehen gelassen.

Analyse.

Jod (Carius).
Einwaage: 0·1117 *g* Substanz — Auswaage: 0·1123 *g* AgJ
gefunden: 54·35% Jod — berechnet: 54·19% Jod.

Schwefel (Carius).
Einwaage: 0·1911 *g* Substanz — Auswaage: 0·0946 *g* $BaSO_4$
gefunden: 6·80% Schwefel — berechnet: 6·89% Schwefel.

Maßanalytische Bestimmung des Jods. Eine abgewogene Menge der Additionsverbindung wird in KJ-Lösung eingetragen und ein Überschuß von 0·1 *n*-$Na_2S_2O_3$ hinzugefügt. Das gesamte Jod wird diesem Körper erst nach Zugabe von Azeton und gelindem Erwärmen entzogen, worauf mit Jodlösung zurücktitriert wird.

Nr.	Einwaage *g*	Verbraucht cm^3 $Na_2S_2O_3$	Gefunden *g* Jod	Gefunden % Jod	Berechnet % Jod
1	0·1380	5·91	0·0749	54·27%	54·19%
2	0·2710	11·71	0·1486	54·84%	54·19%
3	0·3538	15·20	0·1929	54·53%	54·19%
4	0·3332	14·30	0·1815	54·47%	54·19%

Benzylsulfid-Tetrajodid, $(C_6H_5CH_2)_2S\ldots J_4$.

Diese bisher unbekannte Additionsverbindung entsteht in gleicher Weise wie das Dijodid (Methode 1), wenn das Erhitzen im Ölbad 2 Stunden fortgesetzt wird. Ein Jodadditionsprodukt von Benzyldisulfid oder Phenylsulfid unter diesen Bedingungen zu erhalten, war nicht möglich.

[40] Liebigs Ann. *396*, 1912, S. 92.

Analyse.

I. Jod (Carius).
Einwaage: 0·1494 *g* Substanz — Auswaage: 0·1951 *g* AgJ
gefunden: 70·59% Jod — berechnet: 70·33% Jod.

II. Jod (Carius).
Einwaage: 0·1498 *g* Substanz — Auswaage: 0·1955 *g* AgJ
gefunden: 70·54% Jod — berechnet: 70·33% Jod.

III. Schwefel (Carius).
Einwaage: 0·1880 *g* Substanz — Auswaage: 0·0589 *g* $BaSO_4$
gefunden: 4·31% Schwefel — berechnet: 4·44% Schwefel.

Maßanalytische Bestimmung. Für die Auffassung der beschriebenen Verbindung als Polyjodid spricht gleichfalls die Abtitrierbarkeit des gesamten Jods durch Thiosulfat; allerdings ist es nötig, die Verbindung 24 Stunden mit Azeton und $Na_2S_2O_3$ stehen zu lassen und dann erst mit Jodlösung zurückzutitrieren.

Ergebnisse der Titrationen:

Nr.	Einwaage *g*	Verbraucht cm^3 $Na_2S_2O_3$	Gefunden *g* Jod	Gefunden % Jod	Berechnet % Jod
1	0·1151	6·31	0·0801	69·58	70·33
2	0·2760	15·15	0·1923	69·67	70·33
3	0·3431	19·13	0·2428	70·76	70·33

Bemerkungen zum Verhalten der beiden Polyjodide des Benzylsulfids:

$(C_7H_7)_2S.J_2$ und $(C_7H_7)_2S.J_4$ sind in CS_2 schwer löslich. Der in Lösung gegangene Teil verleiht dem Schwefelkohlenstoff eine braune Farbe. Für unsere Vorstellung von der Wirksamkeit des komplexgebundenen Jods bei der Umsetzung von Ag-Saccharin zu AgJ spricht der Umstand, daß eine Lösung von diesen Benzylsulfid-Jodiden in CS_2 außerordentlich reaktionsfähig ist; sofort nach dem Eintragen von Ag-Saccharin wird AgJ gebildet, was äußerlich durch momentanen Farbenumschlag von Braun nach Violett kenntlich wird.

Triphenylmethyl-Phenylsulfid-Tetrajodid, $(C_6H_5)_3C.S.C_6H_5 \ldots J_4$.

Darstellung: 0·35 *g* des Sulfids in wenig CS_2 werden mit einer Lösung von 0·65 *g* Jod in CS_2 vereinigt, worauf sofort schöne, dunkelbraune Kristalle ausfallen. Dieselben werden mit CS_2 gewaschen und getrocknet.

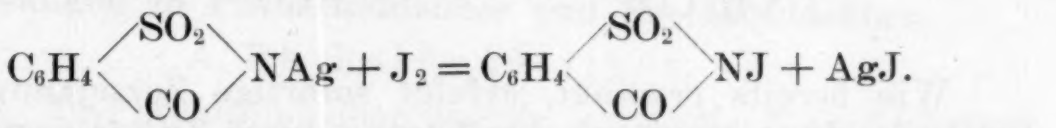
Nach den Erfahrungen über die Abtitrierbarkeit des Polyjodid-jods beschränken wir uns auf die Bestimmung des freien Jods; dieselbe ist sehr leicht durchführbar, da sich dieses Additionsprodukt in Azeton sofort klar löst.

Ergebnisse der Titrationen:

1. Einwaage: 0·2344 *g* Verbraucht: 11·01 *cm*³ $Na_2S_2O_3$, entspr. 0·1397 *g* Jod
   gefunden: 59·59 % Jod berechnet: 59·04 % Jod.
2. Einwaage: 0·3872 *g* Verbraucht: 17·85 *cm*³ $Na_2S_2O_3$, entspr. 0·2266 *g* Jod
   gefunden: 58·51 % Jod berechnet: 59·04 Jod.

Versuche zur Darstellung von N-Jod-Saccharin.

Wie im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, nehmen wir an, daß diese Verbindung, die ein Analogon der bereits bekannten Verbindungen N-Jod-Phthalimid [41] und N-Jod-Succinimid [42] darstellt, als Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Jod auf Ag-Saccharin gemäß folgender Gleichung entsteht:



Eine Darstellung von N-Jod-Saccharin wurde folgendermaßen versucht:

1·25 *g* Jod wurden in 80 *cm*³ absolutem Äther aufgelöst. In diese Lösung wurden 2 *g* fein gepulvertes Ag-Saccharin eingetragen. Hierauf wurde eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom AgJ abfiltriert und das klare Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand, der noch freies Jod enthielt, wurde zur Entfernung des Jods mit CS_2 gewaschen, wonach ein weißer Körper hinterblieb. Um Zutritt von Luftfeuchtigkeit tunlichst zu verhüten, wurde die Digestion mit CS_2 in Glasröhren mit eingeschliffenen Glasstopfen vorgenommen; bis zur Farblosigkeit des Schwefelkohlenstoffes wurde mit CS_2 gewaschen, hernach die Glasröhre evakuiert, das CS_2 vollkommen verdampft und das so erhaltene trockene Pulver sofort analysiert.

Analyse.

I. Jod (Carius).
Einwaage: 0·1494 *g* Auswaage: 0·1056 *g* AgJ
gefunden: 38·20 % Jod berechnet: für N-Jod-Sacch.: 41·08 % Jod.

II. Jod (Carius).
Einwaage: 0·1610 *g* Auswaage: 0·1169 *g* AgJ
gefunden: 39·24 % Jod berechnet für N-Jod-Sacch.: 41·08 % Jod.

III. Schwefel (Carius).
Einwaage: 0·1892 *g* Auswaage: 0·1503 *g* $BaSO_4$
gefunden: 10·91 % Schwefel berechnet für N-Jod-Sacch.: 10·36 % Schwefel.

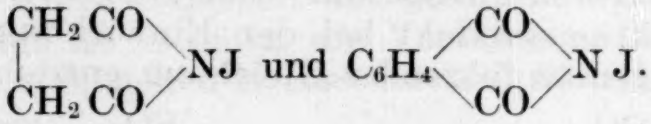
(Die Analysen II und III wurden vom gleichen Produkt, die Analyse I hingegen von einem anderen durchgeführt.)

---

[41] Chem. Centr. 1899, I, S. 1260 (Patentbericht).

[42] N. Bunge, Supplement der Ann. 7, 1870, S. 179, und Th. Seliwanow, Ber. D. ch. G. *26*, 1893, S. 985.

Die gefundenen Werte stimmen mit den von der Theorie geforderten Werten für N-Jod-Saccharin schlecht überein; es ist sehr wahrscheinlich, daß durch Luftfeuchtigkeit bereits teilweise Zersetzung zu Saccharin erfolgt ist. Der von uns analysierte Körper ist in CS_2, Petroläther und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich, in Benzol schwerer; in diesen Lösungen tritt bei Zutritt von Licht Zersetzung ein, wobei freies Jod entsteht. Beim Erhitzen gibt unser Produkt gleichfalls Jod ab und es hinterbleibt Saccharin. (Identifiziert durch Schmelzpunkt.) In Wasser und besonders in KJ-Lösung erfolgt gleichfalls Jodabscheidung, die, wie Titrationen ergaben, in saurer Lösung bedeutender als in neutraler ist. Dieselbe leichte Jodabspaltbarkeit zeigen die beiden Verbindungen

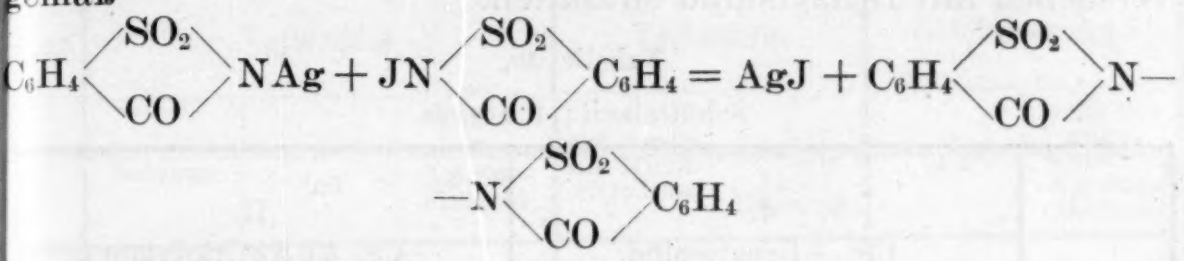


Wie bereits erwähnt, erfolgt sofortige Zersetzung unter Jodabscheidung in ätherischer Lösung durch Zusatz organischer Schwefelverbindungen, die teils im Sinne unserer Reaktion Aktivatoren, teils Nichtaktivatoren sind, z. B. $(C_7H_7)_2S$, $C_6H_5—S—C_7H_7$, $(C_6H_5)_2S$, $(C_7H_7)_2S_2$. (Für uns von Wichtigkeit war es, daß diese Zersetzung des N-Jod-Saccharins durch Zusatz von stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht bewirkt werden kann, auch wenn dieselben, wie z. B. das Michlersche Keton, Aktivatoren sind.)

Recht bemerkenswert ist es, daß die von uns isolierte Verbindung, die wir für verunreinigtes N-Jod-Saccharin halten, imstande ist, Jodsubstitutionen herbeizuführen. Wir konnten dies daran erkennen, als wir versuchten, Lösungen von Jod in Azeton, Phenetol, Anisol und Salizylsäure-Methylester auf Ag-Saccharin zur Einwirkung zu bringen; wir erhielten hiebei eine Jodverarmung, die weit größer war, als die zur quantitativen Umsetzung des Ag-Saccharins erforderliche Jodmenge, trotzdem die genannten Lösungsmittel für sich allein kein Jod verbrauchen. Dem Mehrverbrauch an Jod bei Anwesenheit von Ag-Saccharin führen wir auf Jodsubstitution zurück, die durch das intermediär gebildete N-Jod-Saccharin bewirkt wird. Hiefür spricht auch der folgende Versuch:

1 *g* des festen, unreinen N-Jodsaccharins wurde in 4 *g* Phenetol eingetragen und 2 Tage verschlossen stehen gelassen. Nun wurde von ungelösten Teilen abfiltriert, mit einer Lösung von Natrium-Thiosulfat und KJ ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem bei der folgenden Destillation zunächst viel unverändertes Phenetol übergegangen war, blieb ein schweres, dunkles Öl zurück, das bei noch weiterem Erhitzen charakteristische violette Joddämpfe aussandte. Ganz analog verhalten sich Azeton, Anisol und Salizylsäure-Methylester.

Das Unvermögen einer Umsetzung von N-Jod-Saccharin gemäß



wurde auf folgende Weise festgestellt:

0·7 *g* N-Jod-Saccharin und 0·7 *g* Ag-Saccharin wurden in trockenes Benzol eingetragen. Nach mehrstündigem Kochen wurde der weiße Bodenkörper abfiltriert. Derselbe war in warmer, verdünnter HNO_3 vollkommen löslich und bestand aus unverändertem Ag-Saccharin; es war demnach obige Umsetzung nicht eingetreten.

Versuche über das Verhalten von Jod in verschiedenfarbigen Lösungen zu Phthalimidsilber und Succinimidsilber.

A. Phthalimidsilber.

Das Ag-Phthalimidsilber wurde nach M. Landsberg aus Phthalimidkalium und $AgNO_3$ in wässeriger Lösung dargestellt[43]. Es war aber trotz vieler Bemühungen unmöglich, das Ag-Phthalimid völlig analysenrein zu erhalten. Trotzdem unternahmen wir mit unserem Produkt Versuche in derselben Weise wie beim Ag-Saccharin und stellten auch weitgehende Unterschiede im Verhalten der braunen und violetten Jodlösungen fest; es wurde auch das gleiche Bild einer Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Jod in CS_2 und Äther durch Benzylsulfid erhalten. Es sei noch bemerkt, daß Ag-Phthalimid in den von uns untersuchten Lösungsmitteln unlöslich ist.

Die Versuche zur Feststellung des Ausmaßes der Umsetzung von Phthalimidsilber mit Jod wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie die Versuche mit Silber-Saccharin. Aus den in Tabelle 39 enthaltenen Versuchsresultaten ist das verschiedene Verhalten von Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff und Äther gegenüber Ag-Phthalimid zu ersehen.

Tabelle 39.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	Solvens	*g* Jod	*g* Ag-Phthalimid	*cm³* As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Phthalimids
1 St.	30 *cm³* CS_2	0·6360	0·5093	49·09	0·0129	0·0239	5·1
	30 *cm³* Äther	0·6350	0·5084	41·07	0·1137	0·2103	44·8

[43] Liebigs Ann. *215*, 1882, S. 181.

In der Tabelle 40 sind die Ergebnisse von Aktivierungsversuchen mit Benzylsulfid enthalten.

Tabelle 40.

Schüttelzeit: 1 Stunde.

	I. CS_2 + Benzylsulfid		II. CS_2 ohne Aktivator	
	Maßanalytisch	**Gravimetrisch**	**Maßanalytisch**	**Gravimetrisch**
Eingewogen	0·6335 *g* Jod	0·637 *g* Jod	0·6348 *g* Jod	0·6360 *g* Jod
	0·2134 *g* $(C_7H_7)_2S$	0·2145 *g* $(C_7H_7)_2S$	—	—
	0·5075 *g* Ag-Phth.	0·5080 *g* Ag-Phth.	0·5088 *g* Ag-Phth.	0·5070 *g* Ag-Phth.
Verbraucht	32·36 cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	—	49·41 cm^3 zur Rücktitration	—
	0·2228 *g* Jod zur AgJ-Bildung	—	0·0087 *g* Jod zur AgJ-Bildung	—
Gebildetes AgJ	Berechnet 0·4122 *g* AgJ	Auswaage 0·4350 *g* AgJ	Berechnet 0·0161 *g* AgJ	Auswaage 0·0124 *g* AgJ
	Umgesetzt **87·8%** des Ag-Phthals.	Umgesetzt **92·4%** des Ag-Phthals.	Umgesetzt **3·4%** des Ag-Phthals.	Umgesetzt **2·6%** des Ag-Phthals.

Aus obigen Versuchsergebnissen geht hervor, daß eine durch Benzylsulfid umgefärbte Jodlösung in Schwefelkohlenstoff Ag-Phthalimid nahezu quantitativ zu AgJ umzusetzen vermag, während die reine Jod-CS_2-Lösung nur sehr wenig AgJ bildet; die durch Titration erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Gewichtsanalyse gefundenen Werten befriedigend überein.

B. Succinimid-Silber.

Die Darstellung des Ag-Succinimids erfolgte nach M. Landsberg aus Succinimid und $AgNO_3$ in alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung[44].

Die Schüttelversuche wurden gleichfalls, wie bei Ag-Saccharin beschrieben, durchgeführt. Ag-Succinimid ist in CS_2 und Äther vollkommen unlöslich. Die Wirksamkeit von Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff und Äther ist aus Tabelle 41 zu ersehen.

[44] Liebigs Ann. 215, 1882, S. 200.

Tabelle 41.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	Solvens	*g* Jod	*g* Ag-Succinimid	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Succinimids
1 St. 10 Min.	Äther	0·6277	0·4128	42·15	0·0927	0·1715	**36·4**
	CS_2	0·6324	0·4140	44·39	0·0690	0·1276	**27·0**
	CS_2	0·6350	0·4120	44·72	0·0674	0·1247	**26·5**

Ätherische und Schwefelkohlenstofflösungen von Jod zeigen in ihrem Verhalten gegenüber Ag-Succinimid keine so weitgehenden Unterschiede; hingegen sind beide Jodlösungen durch Zusatz von Benzylsulfid aktivierbar, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 42.

Schüttelzeit	Verwendet				Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	Solvens	*g* Jod	*g* Benzylsulfid	*g* Ag-Succinimid	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	*g* Jod zur AgJ-Bildung	in *g*	in % des angewandten Ag-Succinimids
1 St. 10 Min.	CS_2	0·6360	$0·213_1$	0·4128	37·35	0·1619	0·2995	**63·6**
	CS_2	0·6350	0·2145	0·4129	36·67	0·1696	0·3138	**66·6**
	Äther	0·6390	0 2148	0·4118	30·36	0·2538	0·4695	**100**

Zur Kenntnis des merkurierten Nitrobenzols

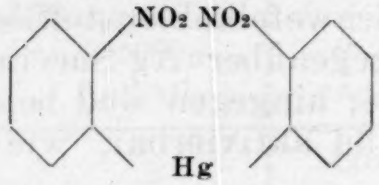
Von

Georg Sachs und Karl Fürst

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Das Nitrobenzol ist nach einer Veröffentlichung des Jahres 1902 von Dimroth[1] durch Behandeln mit Quecksilberazetat merkuriert worden. Das Reaktionsprodukt wurde als *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid isoliert. J. P. Wibaut und J. Jürgens[2] wiesen nach, daß hiebei immer auch das *o-o'*-Dinitro-di-



phenylquecksilber entsteht, das sie außerdem aus dem Nitrophenyl-quecksilberchlorid mittels Schwefelwasserstoffes darstellen konnten. Fr. Hein und K. Wagler[3] haben das gleiche Endprodukt aus dem Chlorid mit Kupfer in Pyridin erzielt. Der Schmelzpunkt liegt bei 206—207°.

Wir haben einige Versuche über die Wirkung von Reduktionsmitteln auf das *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid unternommen und dabei unter anderem Natriumhydrosulfit verwendet. Bei dieser Gelegenheit erhielten wir einen Körper, der die Bruttoformel des Dinitro-diphenylquecksilbers hatte, aber von der oben erwähnten Substanz vielfach deutlich unterschieden war. Er schmolz höher, war leichter löslich und gegen Bromwasser resistent. Mit Bromwasserstoff zersetzt, gab er Nitrobenzol, so daß sich kein Unterschied in den Bindungsverhältnissen nachweisen ließ.

Über die Natur dieser Isomerie läßt sich mangels Kenntnis von Analogien kein bestimmtes Urteil fällen. Bei Organoquecksilberchloriden[4] sowie bei den Reaktionsprodukten von ungesättigten Verbindungen mit Quecksilbersalzen[5] sind bis-

---

[1] Ber. D. chem. Ges. 25, 1892, S. 2032.

[2] Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. Afd. 29, S. 1074; zitiert nach Chem. Centr. III, 1921, S. 867.

[3] Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1508.

[4] O. Dimroth, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2040; W. Steinkopf, Ann. 413, 1917, S. 319.

[5] L. Balbiano und V. Paolini, Ber. D. ch. Ges. 35, 1902, S. 2997 und 36, 1903, S. 3579; J. Sand und Fr. Singer, Ber. D. ch. Ges. 35. 1902, S 3170; J. Sand, Liebigs Ann. 329, 1903, S. 135, 166.

weilen zweierlei Formen beobachtet worden. Doch dürften hier andere Ursachen anzunehmen sein. L. W. Jones und L. Werner[6] haben Widersprüche im chemischen Verhalten der Körper vom Typus RHgR (R = organischer Rest) unter verschiedenen Bedingungen auf das Bestehen einer Elektromerie:

$$Hg \begin{matrix} +- \\ +- \end{matrix} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rightleftarrows Hg \begin{matrix} +- \\ -+ \end{matrix} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

zurückgeführt. Isomere sind auf Grund dieses Prinzips bisher nicht gefaßt worden. Es ist wohl wahrscheinlicher, daß unser Fall nicht so sehr durch die Gegenwart des Quecksilbers bedingt, als mit der Isomerie der *o*- und *m*- substituierten Diphenyle zu vergleichen ist. Hiefür würde auch sprechen, daß das *o*-*o*′-Ditolylquecksilber, wenigstens im festen Zustand, in einer beständigen und einer unbeständigen Form erhalten wurde[7].

Versuche.

1. Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

Die Reaktion darf im Interesse halbwegs günstiger Ausbeuten nur mit kleinen Substanzmengen durchgeführt werden. Auch ist rascher Zusatz des Hydrosulfits erforderlich, da anderenfalls das gesamte Quecksilber zum Metall reduziert wird.

Zu einer siedenden Lösung von 2 *g* *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid in 50 cm^3 gewöhnlichem Alkohol wurde die Lösung von 2·5 *g* Hydrosulfit in 10 cm^3 Wasser in einem Zuge zugesetzt. Dann wurde weitere fünf Minuten im Sieden erhalten. Der sofort ausgeschiedene weißgraue Niederschlag färbte sich in dieser Zeit grauschwarz bis schwarz und bestand nun im wesentlichen aus Quecksilbersulfid neben metallischem Quecksilber. Das Filtrat davon ließ nach längerem Stehen eine wechselnde Menge von etwa 0·2—0·4 *g* einer weißgelben Substanz ausfallen. Der Niederschlag enthielt Quecksilber in organischer Bindung, kein Halogen und war von wechselndem Schmelzpunkt. Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen im Vakuum weitere Mengen von gleicher Beschaffenheit gewonnen. Die letzten Anteile waren stark asche- und schwefelhaltig. Die Niederschläge wurden mit Ausnahme dieser zuletzt erhaltenen vereint, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die erhaltenen Extrakte aus Äthyl- oder besser Methylalkohol wiederholt umkristallisiert.

Auf diesem Wege wurden schließlich mikroskopische Nadeln erhalten, die nach vorherigem Sintern um 170° ziemlich konstant bei 220—230° schmolzen. Der Schmelzpunkt war etwas von der Art des Erhitzens abhängig.

---

[6] Journ. Amer. Chem. Soc. *40*, 1918, S. 1257.
[7] A. H. R. Müller, Z. physikal. Chem. *86* 1914, S. 227.

0·1522 *g* Substanz gaben 0·1781 *g* CO_2, 0·0237 *g* H_2O
7·942 *mg* „ „ 0·435 *cm*³ N (21°, 746 *mm*)
0·1362 *g* „ „ 0·0718 *g* HgS.

Ber. für $C_{12}H_8O_4N_2Hg$: C 32·39, H 1·81, N 6·30, Hg 45·12%.
Gef.: C 31·91, H 1·74, N 6·24, Hg 45·44%.

Der Mischschmelzpunkt mit *o-o'*-Dinitrodiphenyl-quecksilber vom Schmelzpunkt 206° lieferte wegen vorzeitigen Sinterns kein sicheres Ergebnis.

Die Substanz ist in Methyl- und Äthylalkohol viel leichter löslich als das Isomere, ebenso in Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff. Zum Abspalten von Quecksilber genügt Kochen mit Bromwasser, wodurch die meisten organischen Quecksilberverbindungen zerlegt werden, nicht. Erst nach Erhitzen mit reinem Brom läßt sich Quecksilber-Ion nachweisen.

Zersetzung durch Bromwasserstoff: 1 *g* des Körpers wurde in 100 *cm*³ absoluten Alkohols gelöst und mit 50 *g* 66%iger Bromwasserstoffsäure vier Stunden lang gekocht. Hierauf wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingeengt und im Dampfstrom destilliert. Das milchige Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und abgedampft. Das rückbleibende Öl wurde zuerst im Vakuum, dann unter Atmosphärendruck destilliert, wobei es bei 204—210° (Badtemperatur) überging. Es war nach Siedepunkt und Geruch Nitrobenzol.

2. Reduktion mit Natriummethylat.

Eine Lösung von 1 *g* *o*-Nitrophenyl-quecksilber in 40 *cm*³ Methylalkohol wurde mit einer Lösung von Natriummethylat, bereitet durch Auflösen von 0·3 *g* Natrium in 10 *cm*³ Methylalkohol, versetzt. Sofort schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag ab. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde er abgesaugt (0·4 *g*) und zur Reinigung aus Pyridin mit Wasser gefällt. Er schmolz bei 206° und war nach dem Mischschmelzpunkt und seinem gesamten Verhalten das bekannte *o-o'*-Dinitrodiphenyl-quecksilber.

3. Reduktion mit Natriumamalgam.

Zu einer Lösung von 10 *g* *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid in 600 *cm*³ absoluten Alkohols wurden 600 *g* eines 1%igen Natriumamalgams portionenweise zugesetzt. Die Lösung wurde milchig weiß, dann gelblich und schließlich tief rotbraun. Nach beendetem Eintragen wurde noch eine Stunde erhitzt. Über Nacht fielen 0·7 *g* einer rotbraunen, amorphen Quecksilberverbindung aus, die in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Das Filtrat wurde

mit Salzsäure eben angesäuert, vom ausgeschiedenen Kochsalz filtriert und abgedampft. Es hinterblieben 2 *g* einer rotbraunen Masse vom Schmelzpunkt 58°. Durch Umlösen aus Methylalkohol oder Ligroin wurde sie kristallisiert mit dem Schmelzpunkt 67 bis 68° erhalten. Es war nach Analyse und Mischschmelzpunkt Azobenzol (Schmelzpunkt 68°).

5·277 *mg* Substanz gaben 0·710 cm^3 N (24°, 749 *mm*).

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$: N 15·39.
Gef.: N 15·24.

Die Konstitution des Phlorrhizins

Von

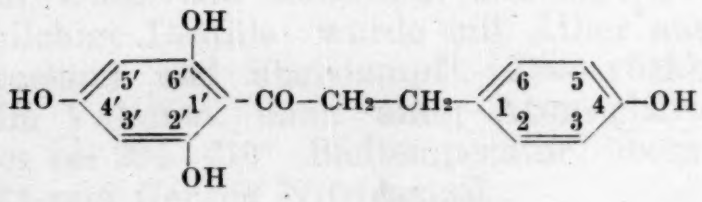
Fritz Wessely und Karl Sturm

Aus dem II. chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Konstitution des in der Wurzel- und Stammrinde der Apfel-, Birn- und Pflaumenbäume vorkommenden Glukosides Phlorrhizin ist bis auf die Stellung des Glukoserestes aufgeklärt. Das Aglukon Phloretin ist von E. Fischer und Nouri[1] und neuerdings von Zemplen[2] synthetisch dargestellt worden, so daß seine Konstitution I zu Recht besteht.

Für das Phlorrhizin sind im ganzen drei Konstitutionsformeln möglich, je nachdem die Glukose an 2′, 4′ oder 4 gebunden ist.



(I)

Die letzte Möglichkeit scheidet aus, da von Cremer und Seuffert[3] bei der alkalischen Hydrolyse von Phlorrhizin neben *p*-Oxy-hydro-kumarsäure Phlorin, d. i. Phlorogluzinglukosid erhalten wurde. Es bleiben somit nur mehr die Stellungen 2′, 4′ als Verknüpfungsorte der Glukose übrig. Meist wurde dem Phlorrhizin die Formel II zugeschrieben, für die aber noch kein strenger Beweis vorlag. Besonders Tomokichi Tasaki[4] hat sich auf Grund von Adsorptionsmessungen an Phlorrhizin, Phloretin, Cotoin und anderen ähnlichen Verbindungen für diese Formel ausgesprochen. Eine von Pictet und Goudet[5] in Erwägung gezogene Formel ist ganz bestimmt unrichtig.

Unser erster hier nicht näher auszuführender Arbeitsplan scheiterte an der Schwierigkeit, Phloretin oder seine teilweise alkylierten Derivate vollständig zu veräthern. Auf diese eigentümliche Erscheinung kommen wir später noch zurück.

Die Konstitution des Phlorrhizins ließ sich auf folgende Art einwandfrei beweisen.

---

[1] E. Fischer und Nouri, Ber. D. ch. G. *50*, 1917, S. 611.

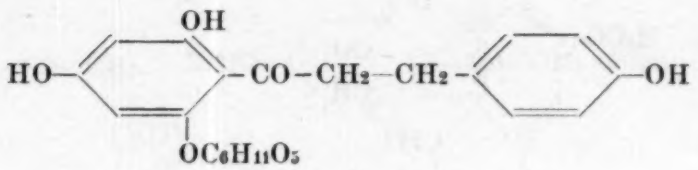
[2] G. Zemplen, Z. Csürös, A. Gerecs und St. Aczel, Ber. D. ch. G. *61* 1923, S. 248.

[3] M. Cremer und R. W. Seuffert, Ber. D. ch. G. *45*, 1912, S. 2565.

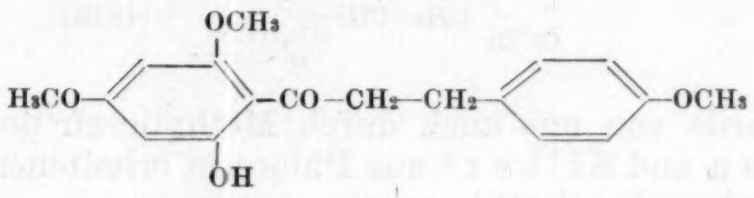
[4] Tomokichi Tasaki, Chem. Centr. 1925, II., S. 1356.

[5] A. Pictet und H. Goudet, Helv. chim. Acta 1919, II., S. 698.

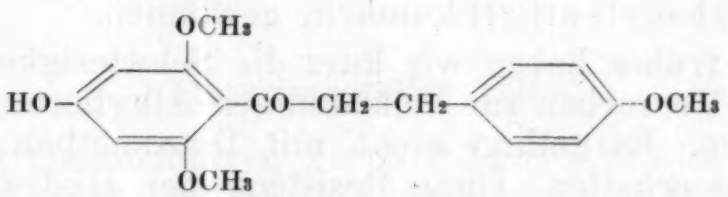
Wird das Glukosid vollständig methyliert und das entstandene Trimethylphlorrhizin hydrolysiert, so muß je nach der Stellung der Glukose eines der beiden möglichen Trimethylphloretine III oder IV entstehen.



(II)



(III)



(IV)

Wir erhielten bei der Methylierung des Phlorrhizins ein amorphes Produkt, das nach den untersuchten Kriterien das gewünschte Trimethylphlorrhizin darstellen muß. Wir haben uns ganz besonders davon überzeugt, daß bei der Methylierung, die wir sowohl mit Diazomethan als auch mit Dimethylsulfat durchführten, die Zuckergruppe nicht abgespalten wird, was auch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht eintreten dürfte.

Bei der Hydrolyse dieses Trimethylphlorrhizins wurde ein Trimethylphloretin erhalten, dem die Formel III zukommen muß.

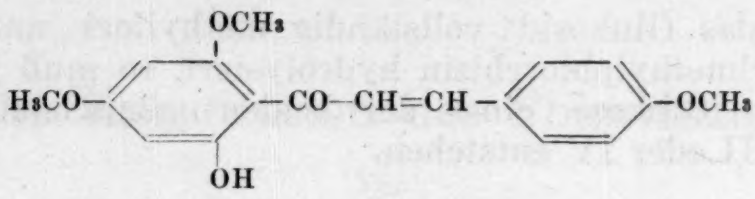
Kostanecki und Tambor[6] haben nämlich für die Synthese des Apigenins und des Kämpferols das 4, 2′, 4′-Trimethoxy-6′-oxychalkon (V) dargestellt, dessen freie Hydroxylgruppe wegen des Überganges in ein Flavanonderivat die Stellung 6′ einnehmen muß. Diese Verbindung wurde später von Bargellini[7] zu dem 4, 2′, 4′-Trimethoxy-6′-oxyhydrochalkon hydriert, das als ein Derivat des Phloretins angesehen werden muß. Dieses auf dem genannten Weg erhaltene 4, 2′, 4′-Trimethoxy-6′-hydrochalkon erwies sich nun mit dem durch Hydrolyse des Trimethylphlorrhizins erhaltenen Trimethylphloretin (III) als identisch.

Sonach kommt dem Phlorrhizin die Konstitution II zu.

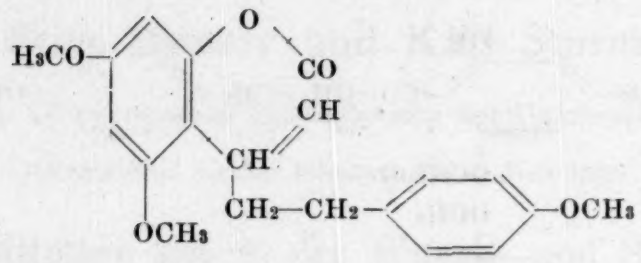
Ein weiterer Beweis, daß die Hydroxylgruppe des Trimethylphloretins die 6′-Stellung einnimmt, ergibt sich daraus, daß sich unter gewissen Bedingungen diese Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat in 5, 7-Dimethoxy-4-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-kumarin (VI) überführen läßt.

---

[6] St. v. Kostanecki, J. Tambor, Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 792.
[7] G. Bargellini, Gazz. chim. *44*, II., 1914, S. 421.



(V)



(VI)

VI wurde von uns auch durch Methylieren des schon von Ciamician und Silber[8] aus Phloretin erhaltenen 5, 7-Dioxy-4-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-kumarin gewonnen.

Schon früher haben wir kurz die Schwierigkeiten erwähnt, die bei den Versuchen zur vollständigen Alkylierung von Phloretin auftreten. Es gelingt nicht, mit Diazomethan Tetramethylphloretin zu erhalten. Diese Resistenz der Hydroxylgruppe in 6′-Stellung gegen Verätherung mit Diazoverbindungen zeigt sich auch beim Triazetylphloretin, das von Zemplen[9] dargestellt wurde und nach unseren Befunden die freie Hydroxylgruppe in der ortho-Stellung zur Ketogruppe haben muß.

Trimethylphloretin löst sich auch nicht in verdünnter wässeriger Alkalilauge, obwohl es nach der Formel III eine freie Phenolgruppe enthalten sollte.

Diese Beobachtungen erinnern an ähnliche Feststellungen, die von Sonn, Winzer und Bülow[10] beim Phlorazetophenon erhoben wurden. Diese Verbindung läßt sich weder mit Diazomethan noch mit Diazoäthan vollständig alkylieren[11], auch bei der Karbomethoxylierung und Benzoxylierung zeigt die zur CO-Gruppe orthoständige Hydroxylgruppe ein anderes Verhalten als die beiden anderen. Sonn schließt aus diesen und anderen Ergebnissen, daß die Konstitution des Phlorazetophenons unter Umständen durch die Formel VII ausgedrückt werden müsse.

Eine ähnliche Umlagerung wird man nach unseren Beobachtungen auch für das Trimethylphloretin annehmen können und diese Verbindung in manchen Fällen nach VIII formulieren müssen.

Daß sie aber auch nach III reagieren kann, geht aus der Azetylierbarkeit und den Ergebnissen der Zerewitinoff-Bestimmung hervor, wobei der für eine Hydroxylgruppe berechnete Wert gefunden wurde.

---

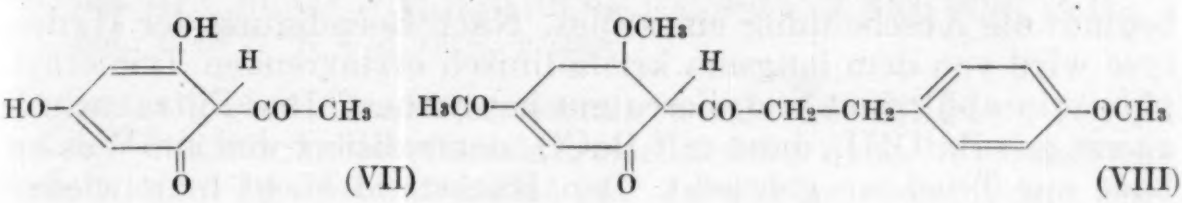
[8] G. Ciamician, P. Silber, Ber. D. ch. G. *27*, 1894, S. 1631; Ber. D. ch. G. *28*, 1885, S. 1395.

[9] G. Zemplen, l. c.

[10] A. Sonn, K. Winzer, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 2303; Sonn, Bülow Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 1691.

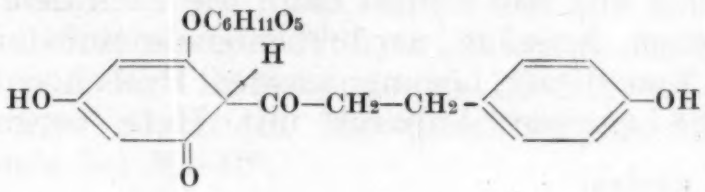
[11] Diese Beobachtungen kann der eine von uns (F. W.) voll bestätigen.

Auch für das Phlorrhizin wäre eine ähnliche tautomere Formel denkbar (IX). Doch wird man diese Formulierung ablehnen müssen, da sich das Glukosid, wie oben ausgeführt wurde, mit Diazomethan zum Trimethylderivat veräthern läßt.



(VII)

(VIII)



(IX)

Experimenteller Teil.

Zu den Untersuchungen wurde Phlorrhizin von Merck verwendet. Zur Gewinnung des Aglukons Phloretin werden 5 *g* Glukosid in 28 *g* heißem Wasser gelöst und 10 *g* H_2SO_4 (20%ig) zugefügt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Hydrolyse beendet. Das Aglukon zeigte die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

Methylierung des Phlorrhizins.

A. mit Diazomethan:

Nach mehreren Vorversuchen erwies sich der folgende Arbeitsgang als der beste. 1 *g* wasserhaltiges Glukosid wurde in absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 4 cm^3 Nitrosomethylurethan versetzt. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung ein. Nach einstündigem Stehen wird der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan und der Methylakohol zuletzt im Vakuum bei 50° abgedampft. Es hinterbleibt ein ganz schwach gelb gefärbtes amorphes Produkt. Da es nicht gelang, diese Verbindung kristallisiert zu erhalten, wurde das Rohprodukt direkt zu den weiteren Versuchen verwendet. Daß in der Hauptmenge das trimethylierte Phlorrhizin vorliegt, haben wir sowohl durch die Analyse als auch durch eine quantitative Glukosebestimmung nachgewiesen. Dazu wurde das Trimethylphlorrhizin bei 0·2 *mm* und 100—110° getrocknet.

2·535 *mg* Substanz gaben 3·710 *mg* AgJ.

Ber. für $C_{24}H_{30}O_{10} = C_{19}H_{21}O_7(OCH_3)_3$: OCH_3 19·46%.

Gef.: 19·33%.

In absolutem Methylalkohol zeigt das rohe Trimethylphlorrhizin $[\alpha]_D^{24°} = -58{\cdot}69°$.

Hydrolyse.

0·5006 *g* Trimethylphlorrhizin wurden mit 20 cm^3 4%igem H_2SO_4 10 Minuten gekocht und dann 4 Stunden am Wasserbad erwärmt. Zunächst tritt fast völlige Lösung ein, nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines Öles. Nach Beendigung der Hydrolyse wird von dem langsam kristallinisch erstarrenden Trimethylphloretin abfiltriert und dieses gut gewaschen. Das Filtrat wurde zuerst mit $Ba(OH)_2$, dann mit $BaCO_3$ neutralisiert und am Wasserbade zur Trockene gebracht. Den Rückstand kocht man wiederholt mit Alkohol aus und nimmt dann die nach dem Verdampfen der alkoholischen Auszüge zurückbleibende Substanz in 10 cm^3 Wasser auf. Von dieser Lösung wurden Proben entnommen, die im Lohnsteinschen Apparat mit Hefe vergoren wurden.

Gefunden wurden:

I. 38·51% Glukose
II. 35% „

Berechnet ist für das Trimethylphlorrhizin 37·66% Glukose.

Daß der Zucker bei der Methylierung nicht abgespalten wurde, geht aus folgendem hervor: es wurde das für die Gärungsversuche verwendete Trimethylphlorrhizin dreimal mit je 10 cm^3 Wasser digeriert. Die wässerigen Auszüge wurden auf ein kleineres Volumen eingeengt und auf das Drehungsvermögen untersucht. Es ergab sich eine ganz schwache Linksdrehung, herrührend von einem geringen Gehalt an methyliertem Phlorrhizin.

Wird das Glukosid längere Zeit (10—14 Tage) mit der ätherischen Diazomethanlösung in Berührung gelassen, so findet man bei der Hydrolyse nur 30—40% der theoretischen Menge an vergärbarer Glukose. Vermutlich wird bei der langen Einwirkung des Diazomethans ein Teil des Zuckers angegriffen.

Das bei der Hydrolyse des Trimethylphlorrhizins entstandene Aglukon wurde zur ersten Reinigung bei 0·2 *mm* und 210—220° Badtemperatur destilliert, wobei allerdings geringe Zersetzung eintrat. Das Destillat konnte durch Kristallisation aus verdünntem Methylalkohol weiter gereinigt werden. Ausbeute 60—80% der Theorie. Das Trimethylphloretin schmilzt bei 110·5° nach kurzem vorherigem Sintern.

B. mit Dimethylsulfat:

1 *g* Glukosid wurde in 5 cm^3 10%iger Kalilauge gelöst und unter ständigem Rühren langsam 7·2 *g* Dimethylsulfat zugetropft. Um ständig schwach alkalische Reaktion zu erhalten, wurden im Laufe der Operation noch 25 cm^3 10%ige Kalilauge zugefügt. Die sich im Laufe der Reaktion abscheidende teigige Masse wurde zum Schluß mit Wasser und Äther gewaschen und wie oben mit 4%iger H_2SO_4 hydrolisiert. Das Aglukon wurde aus Methyl-

alkohol umgelöst. F. P. 110·5°. Mischschmelzpunkt mit dem Trimethylphloretin, das mit Diazomethan erhalten wurde, 110·5°.

4·443 *mg* Substanz gaben 11·20 *mg* CO_2 und 2·66 *mg* H_2O
2·460 *mg* „ „ 5·195 *mg* AgJ.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_5 = C_{15}H_{11}O_2(OCH_3)_3$: C 68·32, H 6·38, OCH_3 29·43%.
Gef.: C 68·77, H 6·70, OCH_3 27·90%.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Azetylderivat des Trimethylphloretins dargestellt. 0·2 *g* dieser Verbindung wurden mit 0·7 *g* Natriumazetat und 4 *g* Essigsäureanhydrid am Wasserbad erwärmt. Nach dem Ausgießen auf Eiswasser und Zersetzung des überschüssigen Anhydrids wurde das Öl mit Äther aufgenommen und der Rückstand der Lösung bei 0·2 *mm* und 190° Badtemperatur destilliert. Das Destillat, aus Methylalkohol umgelöst, schmolz bei 58—60°.

4·518 *mg* Substanz gaben 11·07 *mg* CO_2 und 2·44 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$: C 67·01, H 6·19%,
Gef.: C 66·84, H 6·04%.

Wie schon im theoretischen Teil ausgeführt, gelingt es, aus Trimethylphloretin unter energischeren Bedingungen mit Natriumazetat und Essigsäureanhydrid das 5, 7-Dimethoxy-4-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-kumarin zu erhalten, was für die Stellung der freien Hydroxylgruppe beweisend ist.

0·6 *g* Trimethylphloretin aus Trimethylphlorrhizin wurden mit 5 *g* Natriumazetat und 5 *g* Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser gegossen, mit viel Äther aufgenommen und diese Lösung mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, das bei 0·2 *mm* und 200° destilliert wurde. Das Destillat ist zum Teil in Äther leicht löslich (A); der andere, in Äther unlösliche Teil (0·4 *g* vom F. P. 160°) wurde aus Methylalkohol umgelöst. F. P. 168°, ab 166·5° Sintern. Nach der Analyse liegt das Kumarinderivat vor.

4·677 *mg* Substanz gaben 12·10 *mg* CO_2 und 2·51 *mg* H_2O.
2·550 *mg* „ „ 4·915 *mg* AgJ.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_5 = C_{17}H_{11}O_2(OCH_3)_3$: C 70·55, H 5·93, OCH_3 27·34%.
Gef.: C 70·58, H 6·01, OCH_3 25·47%.

A erwies sich nach dem Schmelzpunkt als das schon früher beschriebene Azetylphloretin.

Zum Vergleich wurde das Kumarinderivat auch aus dem Phloretin dargestellt.

2·4 *g* Phloretin wurden nach der Vorschrift von Ciamician und Silber[12] mit 16 *g* Natriumazetat und 16 *g* Essig-

[12] Ciamician, Silber, l. c.
Zemplen beschreibt in seiner schon angeführten Arbeit ein Tetra-azetylderivat des Phloretins, das bei 165° schmilzt. Diese Verbindung ist vermutlich mit den triazetylierten Kumarinderivat identisch, da das wahre Tetraazetylderivat nach Ciamician und Silber bei 94° schmilzt. (Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 1395.

säureanhydrid 5 Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt, wobei sich ein Öl abschied, das bald fest wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol wurde das zurückgebliebene sandige Pulver aus Alkohol umgelöst. F. P. 171°, Ausbeute 2 *g*.

Diese Verbindung stellt nach Ciamician und Silber das 5, 7-Diazetyl-4-[β-(4-azetyl-phenyl)-äthyl]-kumarin dar.

Zur Entfernung der Azetylreste wurden 2 *g* der obigen Verbindung mit 20 *g* HJ eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man mit viel Wasser und etwas schwefliger Säure und löst aus 50%iger Essigsäure um. F. P. 213°, Ausbeute 1 *g*.

Die Methylierung dieser Verbindung mit ätherischem Diazomethan ergab neben nicht vollständig methylierten Produkten eine bei 165—166° schmelzende Verbindung, die mit dem früher beschriebenen, aus Trimethylphloretin erhaltenen Kumarinderivat identisch ist. Mischschmelzpunkt 166°.

Methylierung des Phloretins.

Es gelang nie, aus dem Reaktionsgemisch reines Tetramethylphloretin zu isolieren.

Versuch I. 1 *g* wasserfreies Phloretin wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 6 cm^3 Nitrosomethylurethan versetzt. Nach dreistündigem Stehen wurde eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt und dann der Überschuß des Diazomethans mit den Lösungsmitteln verdampft. Das zurückgebliebene Öl wurde neuerlich in Äther aufgenommen und mit verdünnter Lauge zur Entfernung unvollständig methylierter Produkte ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdampfen einen kristallinischen Rückstand, der, aus Methylalkohol umgelöst, den F. P. 103—105° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Trimethylphloretin lag bei 108°. Es liegt also noch nicht völlig reines Trimethylphloretin vor. Wie schon dieser Versuch zeigt, löst sich diese Verbindung nicht in wässerigen Alkalien.

Versuch II. 1 *g* wasserfreies Phloretin wurde wie oben mit Diazomethan behandelt, nur blieb die Lösung 14 Tage stehen. Auch hier konnten neben noch unvollständigerer methylierten Produkten nur Trimethylphloretin erhalten werden.

Versuch III. 2 *g* Aglukon wurden mit Diazomethan aus 12 cm^3 Nitrosomethylurethan versetzt und 6 Tage stehen gelassen. Bei diesem Versuche wurde das Reaktionsgemisch bei 0·2 *mm* destilliert und die Fraktionen ab 170—180° und 180—200° auf ihren Methoxylgehalt untersucht. Die Fraktion 200—220° stellt fast reines Trimethylphloretin dar. Unterhalb 170° ging nichts über.

Fraktion 170°—180°:

3·023 *mg* Substanz gaben 6·764 *mg* AgJ.

Gef.: OCH_3 29·56%.

Fraktion 180°—190°:

3·803 *mg* Substanz gaben 8·020 *mg* AgJ.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_5 = C_{15}H_{11}O_2(OCH_3)_3$: OCH_3 29·43%.
Gef.: OCH_3 27·86%.
Ber. für $C_{19}H_{22}O_5 = C_{15}H_{10}O_2(OCH_3)_4$: OCH_3 37·56%.

Da die reinsten Präparate von Trimethylphloretin bei zahlreichen Methoxylbestimmungen immer um ca. 1—2% zu tiefe Werte ergaben, so ist nach den obigen Analysenergebnissen vielleicht in der Fraktion 170—180° mit einem geringen Gehalt an Tetramethylphloretin zu rechnen.

Das Trimethylphloretin ist in wässerigen Alkalien unlöslich. Über die Azetylierung wurde schon früher berichtet.

Nach Zerewitinoff reagiert Trimethylphloretin mit einer Hydroxylgruppe.

0·2009 *g* Substanz gaben 15·4 cm^3 Methan bei 22° und 736 *mm*.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_5 = C_{15}H_{10}O(OH)(OCH_3)_3$: 5·06%.
Gef.: 5·24%.

Synthese des Trimethylphloretins.

Phlorazetophenontrimethyläther [13] wurde nach den vorliegenden Literaturangaben mit $AlCl_3$ in den Phlorazetophenondimethyläther übergeführt [14]. Nach Kostanecki und Tambor [15] kondensiert sich diese Verbindung mit Anisaldehyd zum 6-Oxy-4′,2′,4-trimethoxy-chalkon. Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Verbindung stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

Zur Hydrierung des Chalkons wurden 0·25 *g* mit 0·1 *g* Platin in absolutalkoholischer Lösung mit Wasserstoff reduziert. Bis zur Entfärbung der gelben Lösung waren 30 cm^3 Wasserstoff verbraucht.

Das nach dem Filtrieren und Eindampfen der Lösung erhaltene Trimethylphloretin wurde aus Methylalkohol umgelöst. F. P. 110·5°.

Mischschmelzpunkt, mit dem Trimethylphloretin aus Trimethylphlorrhizin erhalten, 110·5°.

3·170 *mg* Substanz gaben 6·905 *mg* AgJ.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_5 = C_{15}H_{11}O_2(OCH_3)_3$: OCH_3 29·43%.
Gef: OCH_3 28·78%.

---

[13] Konstanecki, Tambor, Ber. D. ch. G. *32*, 1899, S. 2261.
[14] Die gleichen Autoren, Ber. D. ch. G. *32*, 1899, S. 2262.
[15] Die gleichen Autoren, Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 792.

Die Wasserverseifung des Äthylazetats

Von

Anton Skrabal, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch., und Alfred Zahorka

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor vielen Jahren hat R. Wegscheider[1] gezeigt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester dem allgemeinen Zeitgesetze unterliegt:

$$\frac{dx}{dt} = (k_w + k_s h + k_a i)(a - x). \tag{1}$$

wo die k Konstanten, $(a—x)$ die Esterkonzentration, h und i die Konzentrationen von Wasserstoff- bzw. Hydroxylion und $h\,i = w$ das Ionenprodukt des Wassers bedeuten.

In neuerer Zeit ist diese Gleichung noch weiter ausgebaut worden, indem man einerseits in dieselbe so viel Glieder einführte, als der Zahl der in der Lösung vorhandenen Protongeber und Protonnehmer entsprach, anderseits dem (primären und sekundären) Elektrolyteffekte Rechnung trug[2]. Diese ausgebaute Gleichung, die bei der Vielzahl ihrer Glieder den tatsächlichen Verhältnissen sich besser anschmiegt als die einfache Formel (1), geht in letztere über, wenn die Meßergebnisse auf die reinwässerige Lösung extrapoliert werden.

Die Gleichung (1) ist somit ein „Grenzgesetz“, und als solches ist sie, wie manch anderes Grenzgesetz, für Sonderzwecke geeigneter und wertvoller als die ausgebaute Gleichung.

Ein solcher Sonderzweck ist die Aufdeckung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution, welches Problem mit Hilfe der dreigliedrigen Gleichung leichter zu lösen sein wird als an der Hand der allgemeinen vielgliedrigen Formel.

Wie wir wiederholt dargetan haben, besteht bei den hydrolysierenden Stoffen mit ätherartigem Sauerstoff ein Zusammenhang zwischen ihrer Konstitution einerseits und den absoluten und relativen Werten ihrer drei Hydrolysenkonstanten nach (1) anderseits[3]. Die Not-

[1] R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. *41*, 1902, S. 52.

[2] Vgl. z. B. die Vorträge auf der Tagung der Faraday Society in Cambridge 1928 nach Trans. of the Faraday Soc. *24*, 1928, S. 545 ff.; Th. M. Lowry, Journ. Chem. Soc. London, 1927, S. 2554; J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2554.

[3] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 559; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

wendigkeit der Extrapolation der kinetischen Meßergebnisse auf reinwässerige Lösung entfällt hier, wenn die zu vergleichenden Geschwindigkeitskonstanten unter adäquaten Versuchsbedingungen gewonnen wurden. Sind die zu vergleichenden Geschwindigkeitskonstanten auch größenordnungsmäßig verschieden, so ist auch letzteres nicht unbedingt erforderlich.

Was die relativen Werte der Hydrolysenkonstanten anlangt, so sind die einzelnen ätherartigen Stoffe durch das Verhältnis $k_a : k_s$ und das Verhältnis der „Wasserkonstante" k_w zu den beiden anderen Konstanten k_a und k_s gekennzeichnet. Letzteres Verhältnis wird am besten durch die Relation:

$$\nu = \frac{k_w}{2\sqrt{k_a k_s w}} \tag{2}$$

beschrieben. Ist $\nu \gg 1$, so ist es — und damit auch k_w — leicht zu messen. Ist $\nu \ll 1$, so ist das erste Glied der Gleichung (1) gegenüber den beiden anderen immer verschwindend klein, so daß sich das k_w der Messung entzieht. Am schwierigsten liegen die Dinge, wenn ν von der Größenordnung 1 ist, was beim Äthylazetat und vielen anderen Estern wahrscheinlich der Fall ist. Alsdann sind ν und k_w wohl meßbar, aber auch nur größenordnungsmäßig mit einiger Sicherheit nur dann zu ermitteln, wenn alle drei Konstanten in (2) unter denselben Versuchsbedingungen, also in ein und demselben „konstanten Medium" gemessen werden.

Die vorliegende Arbeit gilt der Ermittlung von ν und k_w für Äthylazetat nach einem Versuchsplan, den wir bei anderer Gelegenheit bereits entwickelt haben[4].

Nach diesem Plane ist die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthylazetats in einer Lösung von Natriumazetat in der Nähe des „Verseifungsminimums" oder „Stabilitätsmaximums" durch Titration der gebildeten Säure zu bestimmen. Bei der Langsamkeit des Vorganges muß zur Erzielung eines meßbaren Umsatzes bei hoher und damit konstanter Esterkonzentration gearbeitet werden. Es ist einleuchtend, daß in Ansehung des geringen Umsatzes die Meßergebnisse vollkommen illusorisch wären, wenn der Ester auch nur durch geringe Mengen rasch verseifender, säureliefernder Begleitstoffe verunreinigt sein würde. Auf die Reinheit des Esters mußte daher besonders gesehen werden.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir anfangs „Äthylazetat für Meßzwecke" und — als dieses Material verbraucht war — Äthylazetat D. A. B. 6 der Firma Kahlbaum. Das käufliche Produkt wurde zur Vernichtung etwaiger rasch verseifender Verunreinigungen mit 0·2 molarer Na_2HPO_4-Lösung mehrmals im Scheidetrichter durchgeschüttelt und diese Operation mit frischer Phosphatlösung dreimal wiederholt. Dann wurde zur Entfernung des Alkohols viermal mit gesättigter Chlorkalziumlösung ausgezogen und wiederholt mit erneuertem, festem $CaCl_2$ getrocknet. Schließlich wurde der Ester destilliert und zu den Messungen die bei 728 *mm* zwischen 75·5° und 76·2° übergehende Fraktion benutzt.

[4] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 459, insb. 466, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 459, insb. 466.

Die Messungen wurden bei 25° gemacht. Zur Titration der gebildeten Essigsäure wurde 0·1 *n*-Baryt benutzt und als Indikator auf je 10 cm^3 der austitrierten Proben ein Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung verwendet. Das Reaktionsgemisch ist in den Tabellen in Grammformelgewichten pro 1 *l* angegeben, der Essigsäurerest CH_3COO ist mit *A* bezeichnet. Weil bei den langandauernden Messungen Kork und Kautschuk von dem Esterdampfe angegriffen werden, wurden mit Glasstopfen versehene Reaktionsgefäße benutzt.

Zur Berechnung von ν bzw. k_w aus den Hauptversuchen haben wir für die Konstanten der sauren bzw. alkalischen Verseifung die Werte $k_s = 0{\cdot}00658$ bzw. $k_a = 6{\cdot}46$ (Zeiteinheit: Minute) herangezogen. Um nachzusehen, inwieweit diese Werte auch für die Bedingungen des Hauptversuches gelten, haben wir zunächst versucht, k_s und k_a aus Messungen in Azetat-Essigsäurelösungen zu bestimmen.

Die Versuche der Tabellen 1 und 2 wurden mit dem Reaktionsgemisch

$$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}02\ NaA + 0{\cdot}1\ HA$$

gemacht. Die Zeit *t* ist in Minuten angegeben.

Tabelle 1.

$t_2 - t_1$	$c + x$	$a - x$	$10^6\,k$
—	0·1010	0·4990	—
18626	0·1069	0·4931	3·70
30030	0·1166	0·4834	3·56
16055	0·1227	0·4773	3·94
23270	0·1322	0·4678	4·07
		Mittel	3·82

Tabelle 2.

$t_2 - t_1$	$c + x$	$a - x$	$10^6\,k$
—	0·1005	0·4995	—
28670	0·1102	0·4898	3·90
30288	0·1214	0·4786	3·96
37457	0·1349	0·4651	3·59
		Mittel	3·82

Bezeichnet *a*, *b*, *c* die Anfangskonzentration von Ester, Azetat und Essigsäure, $\delta = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ die Dissoziationskonstante der letzteren, so gilt unter der Annahme, daß unter den Bedingungen des Versuches die Esterverseifung nur eine saure ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_s \frac{\delta}{b} (c + x)(a - x) \qquad (3)$$

oder integriert:

$$k = (a+c)\, k_s \frac{\delta}{b} = \frac{1}{t_2 - t_1}\left\{ ln \frac{c+x_2}{c+x_1} + ln \frac{a-x_1}{a-x_2}\right\}. \qquad (4)$$

Hieraus folgt aus dem Mittelwert von k beider Versuche: $k = 0{\cdot}00688$, ein Wert, der nur um weniges größer ist als $0{\cdot}00658$. Nun lehrt eine einfache Überschlagsrechnung, daß unter den Bedingungen der Versuche noch die alkalische Verseifung und namentlich auch die Wasserverseifung, deren Konstante wir in den folgenden Hauptversuchen zu $0{\cdot}148 \,.\, 10^{-7}$ ermittelt haben, mit hineinspielt. Aus letzterem k_w und den Literaturwerten von k_s und k_a würde sich unter der Annahme, daß bei unseren Messungen nur die saure Verseifung statthat, ein (scheinbares) $k_s = 0{\cdot}00675$ berechnen, das mit dem gefundenen nicht schlechter übereinstimmt, als die Werte von k_s in der Literatur untereinander übereinzustimmen pflegen. Der Ausfall unserer Messungen berechtigt uns somit, den Literaturwert $k_s = 0{\cdot}00658$ bei der Auswertung des Hauptversuches zu benutzen.

Die folgenden Messungen gelten der Orientierung über die Konstante k_a der alkalischen Verseifung unter den Bedingungen, die denen des Hauptversuches nahekommen.

Tabelle 3.

$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}05\ NaA$

$t_2 - t_1$	x	k_a
—	0·00006	—
4310	0·00091	7·08
6067	0·00143	7·42
9655	0·00210	9·06

Tabelle 4.

$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}1\ NaA$

$t_2 - t_1$	x	k_a
—	0·00011	—
1650	0·00079	6·86
2780	0·00133	7·63

Tabelle 5.

$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}2\ NaA$

$t_2 - t_1$	x	k_a
—	0·00011	—
2475	0·00135	6·76
6294	0·00263	7·49

Unter der Annahme, daß unter den Bedingungen der drei Versuche nur alkalische Verseifung statthat, würde gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k_a \frac{wb}{\delta x}\, a \qquad (5)$$

oder integriert:

$$k_a = \frac{\delta}{2abw} \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{t_2 - t_1}. \qquad (6)$$

Für das Ionenprodukt des Wassers wurde der abgerundete Wert $w = 10^{-14}$ benutzt.

Wie nicht anders zu erwarten war, steigen die k_a an und sind in dem am wenigsten sauren Versuch der Tabelle 5 am kleinsten. Hier ist unsere Annahme noch am ehesten erfüllt. Da mit fortschreitender Reaktion die Wasserverseifung und die saure Verseifung immer mehr in Erscheinung tritt, sind unsere Werte von k_a obere Grenzen, so daß aus dem letzten Versuche folgt: $k_a < 6{\cdot}76$. Der Ausfall unserer Messungen berechtigt somit, $k_a = 6{\cdot}46$ bei der Auswertung des Hauptversuches zu benutzen.

Der Hauptversuch wurde gemäß dem Reaktionsgemische

$$0{\cdot}5\,C_2H_5A + 0{\cdot}02\,NaA$$

mit den zwei Estern verschiedener Provenienz dreimal durchgeführt, zuerst während des Winters 1927/28, dann im Frühjahr 1928 und schließlich während des Winters 1928/29. Von letzterem Versuch wurden zwei Parallelmessungen gemacht, die so gut wie identische Werte für x ergaben. Das in der Tabelle 6 angeführte $2.10^3\,x$ entspricht zugleich dem bei der Analyse der Proben gefundenen Verbrauch in cm^3 0·1 n-Barytlauge. Für die Zwecke der graphischen Interpolation ist die Zeit als $\sqrt[4]{t}$ angeführt.

Tabelle 6.

$\sqrt[4]{t}$	$2.10^3\,x$	$\sqrt[4]{t}$	$2.10^3\,x$	$\sqrt[4]{t}$	$2.10^3\,x$
0	0·16	0	0·26	0	0·12
6·36	0·76	7·56	1·08	7·53	1·12
8·06	1·30	11·98	2·76	13·02	3·44
13·02	3·20	15·44	4·94	15·52	5·20
14·87	4·96	17·24	6·56	16·94	6·52
15·97	5·88	17·42	6·78	17·44	7·10
17·64	7·52	18·93	8·74	18·98	8·94

Trägt man den „Verbrauch" $2.10^3\,x$ gegen $\sqrt[4]{t}$ in ein Koordinatensystem ein, so zeigt das Schaubild der drei Versuche gute Übereinstimmung und beweist die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Zur Berechnung des Hauptversuches wurde die durch graphischen Ausgleich aus allen drei Messungen gewonnene Kurve benützt, deren Variablen aus Tabelle 7 hervorgehen.

Tabelle 7.

$\sqrt[4]{t}$	t	2.10^3x	10^3R	u	$u+\nu$	U	V	10^6K
0	0	0	—	0	0·360	—	—	—
5	625	0·50	40·00	0·074	0·434	0·0282	0·0259	3·68
7	2400	0·98	13·52	0·145	0·505	0·0304	0·0234	3·95
10	10000	1·92	6·18	0·284	0·644	0·0664	0·0417	3·25
12	20740	2·75	3·82	0·433	0·793	0·0772	0·0387	3·58
14	38410	3·90	3·28	0·576	0·936	0·0761	0·0319	2·50
15	50620	4·66	3·11	0·688	1·048	0·0599	0·0228	3·04
16	65530	5·50	2·82	0·812	1·172	0·0655	0·0218	2·93
17	83480	6·52	2·84	0·962	1·322	0·0770	0·0223	3·05
18	105000	7·70	2·74	1·137	1·497	0·0866	0·0221	3·00
19	130400	9·18	2·91	1·355	1·715	0·1012	0·0228	3·09

Es bedeutet R die „Geschwindigkeit“:

$$R = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}, \tag{7}$$

welche, wie die Theorie verlangt, anfangs am größten ist und rasch abnimmt. Ab $\sqrt[4]{t} = 15$ bis gegen Ende der Messung ist R innerhalb der Meßfehler praktisch konstant.

Die Konstante K hat die Bedeutung:

$$K = \frac{k_s \vartheta a}{b} = \frac{k_s\ 1{\cdot}85.10^{-5}.0{\cdot}5}{0{\cdot}02}. \tag{8}$$

Zu ihrer Berechnung aus dem Hauptversuch benötigt man die der Geschwindigkeitskonstante des Stabilitätsmaximums:

$$k_0 = k_w + 2\sqrt{k_a k_s w} \tag{9}$$

entsprechende Azidität:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} \tag{10}$$

und den dem h_0 entsprechenden Wert der Umsatzvariablen:

$$x_0 = \frac{b}{\vartheta} h_0 = \frac{0{\cdot}02}{1{\cdot}85.10^{-5}} h_0. \tag{11}$$

Bezeichnet noch u das laufende Verhältnis:

$$u = \frac{x}{x_0}, \tag{12}$$

so ergibt die Integration, bezüglich welcher auf unsere frühere Arbeit[5] verwiesen sei, je nach dem Werte von ν nach (2) folgende Gleichungen:

$$\nu \gg 1;\ K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{2\nu + u_2}{2\nu + u_1} \tag{13}$$

$$\nu > 1;\ K = \frac{1}{2\,(t_2 - t_1)\sqrt{\nu^2 - 1}} \left\{ (\nu + \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + u_2) + \sqrt{\nu^2 - 1}}{(\nu + u_1) + \sqrt{\nu^2 - 1}} - \right.$$

$$\left. - (\nu - \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + u_2) - \sqrt{\nu^2 - 1}}{(\nu + u_1) - \sqrt{\nu^2 - 1}} \right\} \tag{14}$$

$$\nu = 1;\ K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \ln \frac{1 + u_2}{1 + u_1} - \left[\frac{1}{1 + u_1} - \frac{1}{1 + u_2} \right] \right\} \tag{15}$$

$$\nu < 1;\ K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{(u_2 + \nu)^2 + (1 - \nu^2)}{(u_1 + \nu)^2 + (1 - \nu^2)} - \right.$$

$$\left. - \frac{\nu}{\sqrt{1 - \nu^2}} \operatorname{arctg} \frac{(u_2 - u_1)\sqrt{1 - \nu^2}}{(u_2 + \nu)(u_1 + \nu) + (1 - \nu^2)} \right\} \tag{16}$$

$$\nu \ll 1;\ K = \frac{1}{2\,(t_2 - t_1)} \ln \frac{u_2^2 + 1}{u_1^2 + 1} \tag{17}$$

Nach diesen Gleichungen berechnet sich die Reaktionszeit T, die der Vorgang bis zur Erreichung des Stabilitätsmaximums benötigt, zu:

$$\nu \gg 1;\ T = \frac{1}{K} \ln \frac{2\nu + 1}{2\nu} = \frac{1}{2K\nu} \tag{18}$$

$$\nu > 1;\ T = \frac{1}{2K\sqrt{\nu^2 - 1}} \left\{ (\nu + \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + 1) + \sqrt{\nu^2 - 1}}{\nu + \sqrt{\nu^2 - 1}} - \right.$$

$$\left. - (\nu - \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + 1) - \sqrt{\nu^2 - 1}}{\nu - \sqrt{\nu^2 - 1}} \right\} \tag{19}$$

$$\nu = 1;\ T = \frac{1}{K} \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \right\} = \frac{0{\cdot}1932}{K} \tag{20}$$

$$\nu < 1;\ T = \frac{1}{K} \left\{ \frac{1}{2} \ln 2\,(1 + \nu) - \frac{\nu}{\sqrt{1 - \nu^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1 - \nu^2}}{1 + \nu} \right\} \tag{21}$$

$$\nu \ll 1;\ T = \frac{\ln 2}{2\,K} = \frac{0{\cdot}3466}{K} \tag{22}$$

---

[5] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1928, S. 459.

Benützen wir für die Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung die Literaturwerte $k_s = 0{\cdot}00658$ und $k_a = 6{\cdot}46$, so berechnen sich, je nach dem Werte von ν, für die Reaktionszeit T in Tagen (D) folgende Beträge:

ν	0	0·01	0·1	0·3	0·5	0·7	1	2	∞
D	79·1	78·5	73·5	63·1	56·4	50·77	44·10	30·85	0

indem wir haben:

$$\begin{aligned} x_0 &= 0{\cdot}003387 \\ 2.10^3\, x_0 &= 6{\cdot}774 \\ K &= 3{\cdot}043.10^{-6} \end{aligned}$$

Aus den Zahlen der Tabelle 7 folgt für dieses x_0 durch graphische Interpolation ein $D = 60{\cdot}75$. Gehen wir mit diesem D in die ν-D-Kurve, so ergibt die graphische Interpolation:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 0{\cdot}36 \\ k_w &= 2\nu\sqrt{k_a k_s w} = 1{\cdot}484.10^{-8} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Bevor wir mit diesem ν in die Berechnung von K nach (16) eingehen, wollen wir prüfen, inwieweit das ν durch die Wahl von k_a und k_s beeinflußt wird.

Nach einer vor einiger Zeit gegebenen Zusammenstellung[6] fallen die Werte von k der Literatur zwischen 0·00637 und 0·00702, die von k_a zwischen 6·17 und 6·94. Auch die neuen Messungen $k_a = 6{\cdot}54$ von J. F. M. Caudri[7] und $k_a = 6{\cdot}76$ von E. M. Terry und Jul. Stieglitz[8], welch letztere nach sehr genauen Untersuchungen in 0·01 n-Lösungen gewonnen wurden, fallen in dieses Intervall.

Wir müssen also damit rechnen, daß die von uns benutzten Mittelwerte von k_s und k_a mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet sind. In dem ungünstigsten Falle, daß sich die Fehler in k_s und k_a hinsichtlich der Beeinflussung des ν summieren, ergeben sich folgende, um das Mittel gelegene Extremwerte (Tabelle 8).

Tabelle 8.

k_a	$10^3 k_s$	$2{\cdot}10^3 x_0$	$10^6 K$	D	ν	$10^8 k_w$
6·14	6·91	6·44	3·20	56·65	0·395	1·63
6·46	6·58	6·77	3·04	60·75	0·360	1·48
6·78	6·25	7·12	2·89	65·10	0·330	1·36

[6] A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Ch. *47*, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *135*, 1926, S. 17. Das k_a für Äthylazetat von W. Ostwald soll nicht 5·69, sondern richtig 6·46 heißen.

[7] Rec. trav. chim. *48*, 1929, S. 422.

[8] Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2216. Vgl. auch E. M. Terry, ebenda *50*, 1928, S. 1239, und S. D. Wilson und E. M. Terry, ebenda *50*, 1928, S. 1250.

Aus der Ungenauigkeit von $\pm 5\%$ in k_s und k_a fließt daher:

$$10^3 k_w = 1{\cdot}48 \pm 0{\cdot}15 \tag{24}$$

oder ein Fehler von $\pm 10\%$ in k_w, so daß größenordnungsmäßig ν und k_w sichergestellt erscheinen. Ebensowenig vermögen die Fehler in δ und w die Größenordnung von k_w zu beeinflussen.

Dem Vergleich unserer Meßergebnisse mit den Werten, die H. von Euler[9] aus den Messungen von K. G. Karlsson[10] berechnet, dient die Tabelle 9.

Tabelle 9.

$10^3 k_s$	k_a	$10^3 k_w$	$10^3 k_0$	ν	Autor
6·58	6·46	1·48	5·60	0·36	S. und Z.
5·46	9·83	0·92	5·55	0·20	Karlsson

Bedenkt man, daß Karlsson nach einer grundsätzlich anders gearteten Meßmethode gearbeitet hat als wir, so ist die Übereinstimmung eine sehr gute. Namentlich ist bemerkenswert, daß die Minimalgeschwindigkeit k_0, die Größe, auf deren Ermittlung die Messung von ν letzten Endes hinausläuft, bei uns und Karlsson so gut wie identisch ist. Das k_0 ist in Tabelle 9 aus k_s, k_a und ν berechnet. Es folgt aber auch direkt aus dem Minimum von R der Tabelle 7 nach $k_0 = R : a = 2R$. Nehmen wir für letzteres das Mittel aus den vier letzten Werten der Tabelle, so bekommen wir $10^3 k_0 = 5{\cdot}66$, in bester Übereinstimmung mit dem berechneten Werte 5·60.

Mit dem $\nu = 0{\cdot}36$ sind wir nun zur Berechnung von K aus u in die Gleichung (16) eingegangen, indem in Tabelle 7 bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \ln \frac{(u_2+\nu)^2 + (1-\nu^2)}{(u_1+\nu)^2 + (1-\nu^2)} \\ V &= \frac{\nu}{\sqrt{1-\nu^2}} \operatorname{arctg} \frac{(u_2-u_1)\sqrt{1-\nu^2}}{(u_2+\nu)(u_1+\nu)+(1-\nu^2)} \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die ersten Werte von K sind merklich größer als die anderen, doch ist zu bedenken, daß sich zu Anfang der Reaktion das $U-V$ als kleine Differenz und also nur ungenau berechnet. Mit fortschreitender Reaktion verschwindet die schädliche Differenz, und die Konstanz von K wird immer besser. Nehmen wir aus den letzten fünf Werten das Mittel, so erhalten wir $10^6 K = 3{\cdot}02$, in bester Übereinstimmung mit 3·04, welcher Wert sich aus $k_s = 0{\cdot}00658$ nach (8) berechnet.

Durch diesen Ausfall der Berechnung der über drei Monate beobachteten Verseifung des Äthylazetats im Stabilitätsmaximum

[9] Z. anorg. Chem. *152*, 1926, S. 113; *156*, 1926, S. 143.
[10] Z. anorg. Chem. *145*, 1925, S. 1.

erscheinen die in Tabelle 9 angeführten drei Verseifungskonstanten der Gleichung (1) experimentell verifiziert und ihren absoluten und relativen Werten nach wenigstens größenordnungsmäßig sichergestellt. Der relative Wert ν beim Äthylazetat ist das kleinste ν, welches bisher gemessen wurde. Das k_w des Äthylazetats entspricht einer Halbwertszeit von $4{\cdot}68 . 10^7$ Minuten oder 89 Jahren. So klein auch dieses k_w ist, so ist es bei weitem nicht das kleinste. Für das k_w beispielsweise des Äthyläthers läßt sich $6 . 10^{-14}$ als obere Grenze gewinnen, was einer Halbwertszeit von mehr als Jahrmillionen gleichkommt. Auf der anderen Seite haben die Säureanhydride sehr hohe Werte von ν und k_w. So ist das k_w des Maleïnsäureanhydrids $k_w = 1{\cdot}6$, was einer Halbwertszeit von 0·43 Minuten entspricht. Die Konstanten k_w der Wasserverseifung der Körper mit Äthersauerstoff umfassen somit einen Bereich von mehr als 14 Zehnerpotenzen [11].

Relativ hohe Werte von k_w und ν zeigen auch die β-Laktone [12], während die γ-, δ- und ε-Laktone sich ähnlich verhalten wie die Mehrzahl der Karbonsäureester [13].

Hydrolysierende Stoffe mit Äthersauerstoffatom, von welchen alle drei Konstanten gemessen werden konnten, sind nur wenige bekannt. Sie sind alle Ester, und ihre Konstanten für 25° finden sich in Tabelle 10 zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch Essigsäureanhydrid angeführt.

Tabelle 10.

Nr.	Ester	$k_w{}^1$	$k_s{}^1$	$k_a{}^1$
1	$CH_3COOCH_2CH_3$	0·0000000148	0·00658	6·46
2	$CH_3COOCH:CH_2$	0·0000068	0·00813	620·00
3	$[(CH_3COO)_2CH]_2$	0·000034	0·00410	685·00
4	$CH_2ClCOOCH_3$	0·0000123	0·00507	8170·00
5	$CHCl_2COOCH_3$	0·00092	0·0140	170000·00
6	$CH_3\underline{CHCOOCH(CH_3)COO}$	0·00229	0·0544	600000·00
7	$(CH_3CO)_2O$	0·19	0·39	4400000·00

Nr.	$k_0{}^1$	$2\sqrt{k_a{}^1 k_s{}^1 w}$	ν	p_{h_0}	s
1	0·0000000560	0·0000000412	0·36	5·50	−0·29
2	0·00000725	0·000000449	15·15	4·56	2·96
3	0·0000343	0·000000335	101·4	4·39	4·61
4	0·0000136	0·00000129	9·53	3·90	2·56
5	0·000930	0·00000976	94·3	3·46	4·55
6	0·00233	0·0000361	63·4	3·48	4·20
7	0·19	0·000262	725·3	3·47	6·32

[11] A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.
[12] Hj. Johansson, Lunds Univ. Arsskrift, Avd. 2, Tom. 12, Nr. 8.
[13] H. Sebelius, Zur Kenntnis der Laktone, Lund 1927.

Neben Äthyl- und Vinylazetat enthält die Tabelle das Tetrazetat des Glyoxals[14], die Methylester der Mono- und Dichloressigsäure[15] und das Laktid der Milchsäure[16]. Weil verschiedenwertige Ester vorliegen, sind die auf einen Äthersauerstoff reduzierten Gruppenkonstanten angegeben. Ferner bedeuten die Zahlen der vorletzten Kolumne die Azidität des „Stabilitätsmaximums" in der Sörensenschen Zählung und s den „Stabilitätsbereich" in der gleichen Einheit. Er berechnet sich aus der Verhältniszahl ν nach

$$s = 2 \log 2\nu, \tag{26}$$

so daß er für $\nu < 0{\cdot}5$ negativ wird. Das trifft nur für das Äthylazetat zu, für die übrigen sechs Ester ist s positiv.

Vom Essigsäureanhydrid ist nur das k_w genauer bekannt, das k_s folgt mit einiger Sicherheit aus den Messungen von R. Szabó[17], dagegen kennt man für das k_a nur eine obere Grenze[18]. Letztere, von welcher das k_a nicht weit entfernt sein dürfte, ist in der Tabelle angeführt.

Was die Wasserverseifung (Konstante k_w) anlangt, so haben wir letztere wiederholt mit einem „Sicherheitsventil" verglichen, das sich in dem Maße öffnet, als k_s und k_a größer werden. In der Tat zeigt die Tabelle, daß mit zunehmendem k_s und k_a auch die Werte von k_w im allgemeinen ansteigen.

Wie die Wasserverseifung, so wirken auch die katalytischen Verseifungen durch andere Protongeber und Protonnehmer als Wasserstoffion (Hydroxoniumion $H_3O^{\cdot}$) und Hydroxylion als Sicherheitsventile. Wir werden daher erwarten dürfen, daß von den sieben Organooxyden der Tabelle 10 die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids am leichtesten — namentlich durch Protonnehmer — katalysiert wird.

Das trifft nach den Messungen von M. Kilpatrick jr.[19] in der Tat zu. Nach letzteren betragen die Werte der Konstanten in unseren Einheiten aber für 0° $k_w = 0{\cdot}0269$ und $k_s = 0{\cdot}031$, die Konstante der Katalyse durch Azetation 0·0385, die für das Formiation rund 0·7. Die Hydrolyse des Azetanhydrids wird also durch den Protonnehmer Formiation stark beschleunigt.

Mit steigendem k_s wachsen daher k_w und die Konstanten der anderen Protongeber, mit zunehmendem k_a steigen k_w und

---

[14] A. Skrabal und E. Gitschthaler, Z. physikal. Chem. *128*, 1927, S. 459.

[15] A. Skrabal und M. Rückert, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 369, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 845.

[16] O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 507, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 507.

[17] Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 405.

[18] A. Skrabal, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 493, bzw. Sitzb. Akad. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 493.

[19] Journ. Amer. Chem. Soc. *50*, 1928, S. 2891.

die Konstanten der anderen Protonnehmer. J. N. Brönsted[20] hat sogar gezeigt, wie man aus k_s und k_w bzw. aus k_a und k_w die Konstanten der Protongeber bzw. Protonnehmer gleichen Typus berechnen kann.

Neben den Absolutwerten von k_s und k_a bestimmen aber auch noch konstitutive Einflüsse den Wert von k_w, was daraus hervorgeht, daß die Verhältniszahl ν von der Konstanz weit entfernt und der Gang von ν ein anderer ist als der von k_s oder k_a. Nach der von uns dargelegten „Spannungstheorie" wächst das ν mit dem Spannungszustand der verseifenden Molekel, wobei der Spannungszustand durch raumerfüllende Atome oder Gruppen, durch mehrfache Atombindungen ($C=C$, $C=O$ und $C\equiv C$) oder durch Ringspannung verursacht sein kann[21]. Das ν ist ein quantitatives Maß für den Spannungszustand der Molekel des verseifenden Organooxydes.

So ist der relativ hohe Wert des ν für das Glyoxaltetrazetat auf die raumerfüllende und damit spannende Wirkung der an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Essigsäurereste zurückzuführen. Das Tetrazetat zeigt nach den beiden Verseifungsstufen dieselben Gruppenkonstanten und das gleiche ν. Daraus geht hervor, daß $C(OCOCH_3)_2$ und $C=O$ ungefähr gleichen Spannungszustand bedingen.

Das ν steigt in der Reihenfolge: Äthylazetat, Vinylazetat, Azetanhydrid. Daraus geht hervor, daß die Gruppen: CH_2CH_3, $CH:CH_2$ und $COCH_3$ in der angeführten Reihenfolge den Spannungszustand erhöhen. Die Carbonyldoppelbindung bedingt also einen größeren Spannungszustand als die olefinische, u. zw. im Verhältnis $15{\cdot}15 : 725{\cdot}3 = 1 : 48$.

Vergleichbar sind ferner die Methylester der Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure. Das ν des Methylazetats ist noch nicht bekannt, doch dürfte es von dem ν des Ätylesters nicht weit entfernt sein. Der Spannungszustand der drei Ester wäre dann durch das Verhältnis $0{\cdot}36 : 9{\cdot}53 : 94{\cdot}3 = 1 : 26{\cdot}5 : 262$ gegeben.

Gegenüber dem Sechsring der δ-Laktone zeigt der Sechsring der Laktide ein sehr viel größeres ν. Daraus folgt, daß der Sauerstoff als Ringbildner einen stärkeren Spannungszustand bedingt als das Methylen. Durch das zweite Carbonyl im Laktidring wird das ν gegenüber dem des δ-Laktonringes noch vergrößert.

Schließlich ist feststehend, daß der Vierring der β-Laktone nicht nur eine stärkere Spannung, sondern auch ein sehr viel größeres ν aufweist als der Fünf-, Sechs- und Siebenring der γ-, δ- und ε-Laktone.

---

[20] J. N. Brönsted und K. Pedersen, Z. physikal. Chem. *108*, 1924, S. 185; J. N. Brönsted und H. Duus, Z. physikal. Chem. *117*, 1925, S. 299; J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2554; J. N. Brönsted, Trans. Faraday Soc. *24*, 1928, S. 630; J. N. Brönsted und W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. *25*, 1929, S. 59.

[21] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 559; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

Die Eröffnung eines neuen Verseifungsweges (Wasserverseifung und Hydrolyse durch andere Protongeber bzw. Protonnehmer als $H_3O^{\cdot}$ bzw. OH') hat anderseits zur Folge, daß k_s bzw. k_a in geringerem Ausmaße ansteigt als auf Grund der konstitutiven Veränderung der verseifenden Molekel zu erwarten wäre. Das zeigen die Gruppenkonstanten der beiden folgenden Reihen von Organooxyden[22] mit Ätchercharakter, wo $R = C_2H_5$ bedeutet.

	$CH_3(OR)$	$CH_2(OR)_2$	$CH(OR)_3$	$C(OR)_4$
k_s^1	$0{\cdot}8.10^{-7}$	$4{\cdot}68.10^{-3}$	$2{\cdot}3.10^{4}$	$3{\cdot}0.10^{3}$
k_w^1	0	0	0	$8{\cdot}5.10^{-5}$
	$(CH_3)_3C(OR)$	$(CH_3)_2C(OR)_2$	$CH_3C(OR)_3$	$C(OR)_4$
k_s^1	$0{\cdot}8.10^{-5}$	$7{\cdot}5.10^{4}$	$3{\cdot}3.10^{5}$	$3{\cdot}0.10^{3}$
k_w^1	0	0	$1{\cdot}9.10^{-4}$	$0{\cdot}85.10^{-4}$

Die 0 soll besagen, daß das betreffende k_w^1 so klein ist, daß es bisher noch nicht gemessen werden konnte. Die k_s^1 für Methyläthyläther und Trimethylcarbinäthyläther sind nicht beobachtet, sondern nach den Ätherverseifungsregeln berechnet bzw. geschätzt.

In der ersten Reihe ist ein Ansteigen von k_s^1 zu erwarten, wegen der in Erscheinung tretenden Wasserverseifung beim $C(OR)_4$ fällt das k_s^1 beim Übergang von $CH(OR)_3$ zu $C(OR)_4$. In der zweiten Reihe ist der Anstieg von k_s^1 beim Übergang von $(CH_3)_2C(OR)_2$ zu $CH_3C(OR)_3$ nur darum so gering, weil bei letzterem Organooxyd die Wasserverseifung als neuer Reaktionsweg auftaucht. Daß bei dem Übergang von $CH_3C(OR)_3$ zu $C(OR)_4$ sowohl k_s^1 als auch das k_w^1 fallen, ist augenscheinlich auf den hohen Symmetriegrad der letzteren Molekel zurückzuführen. Daß ein symmetrischer Bau der reagierenden Molekel stabilisierend und daher geschwindigkeitsvermindernd wirkt, ist naheliegend und experimentell begründet[23].

Diese Deutung der Geschwindigkeitswerte der beiden Reihen hat P. Petrenko-Kritschenko[24] in einer Abhandlungsfolge „Über das Gesetz der Periodizität" einer Kritik unterworfen, die wir nicht unbeantwortet lassen können.

Nach Petrenko-Kritschenko ist der Gang der Konstanten obiger Reihen auf das Gesetz der Periodizität zurückzuführen. Daß dieses Gesetz oder die „Sägezahnregel" bei den Geschwindigkeitskonstanten vergleichbarer Stoffreihen bestimmend in Erscheinung tritt, geht aus vielen exakten Geschwindigkeitsmessungen unzweideutig hervor[25]. In den

---

[22] A. Skrabal und M. Zlatewa, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 39, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *135*, 1926, S. 39.

[23] Vgl. auch H. G. Grimm, Z. ang. Chem. *42*, 1929, S. 27.

[24] Z. physikal. Chem. *116*, 1925, S. 313; Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 2131; *60*, 1927, S. 1324; *61*, 1928, S. 845; J. prakt. Chem. [2] 111, 1925, S. 23; *120*, 1929, S. 225.

[25] Literatur bei A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *135*, 1926, S. 17; A. Skrabal und J. Sawiuk, Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 357. Vgl. auch M. H. Palomaa und A. Juvala, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1770.

beiden obigen Reihen — wie in vielen anderen Reihen — spielt jedoch die Sägezahnregel nicht mit hinein.

Das von Petrenko-Kritschenko gelieferte experimentelle Material ist zum Großteil ungeeignet. Die von ihm studierten Reaktionen „tragen einen sehr komplizierten Charakter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die Konstanten nicht ihre Stabilität bewahren". Petrenko-Kritschenko teilt daher „nur die Prozentzahlen mit". In der Mehrzahl der Fälle ist gar nicht feststehend, welche Reaktionen Petrenko-Kritschenko eigentlich gemessen hat. Das gilt auch von seinen Untersuchungen der in den obigen Reihen angeführten Azetale und Orthoäther: „Die Einwaage des Äthoxyderivates wurde mit der äquivalenten Menge Essigsäure in Benzol erwärmt, nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert und dessen Überschuß zurücktitriert." Es ist auch nicht richtig, daß die von ihm derart gefundenen Prozentzahlen „zueinander in demselben Verhältnis sind wie bei Skrabal", denn Petrenko-Kritschenko gibt die von uns gefundene Konstante des Äthylformals um 6 Zehnerpotenzen zu groß an.

In Ansehung der „Messungen" und „Prozentzahlen" von Petrenko-Kritschenko können wir die von G. Bredig[26] vor einem Menschenalter gemachte Mahnung „endlich die landläufigen Begriffe einer schwer oder leicht verlaufenden Reaktion mit den exakteren Begriffen der chemischen Statik bzw. Dynamik zu vertauschen und mit diesen zu messen und zu rechnen" nur wiederholen. Ein Großteil der Messungen von Petrenko-Kritschenko sind „Versuche mit untauglichen Mitteln an untauglichen Objekten".

Die Konstitutionsformeln der Chemiker gestatten es, aus ihnen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Stoffe, die sie beschreiben, herauszulesen. Diese Eigenschaften sind vornächst qualitative, zum letzten aber quantitative. Zu den wichtigsten quantitativen chemischen Eigenschaften zählen Gleichgewichtskonstante und Geschwindigkeitskonstante. Wie die Regeln von W. Ostwald und R. Wegscheider es ermöglichen, aus der Formel einer Carbonsäure auf eine Gleichgewichtskonstante, die der elektrolytischen Dissoziation, zu schließen[27], so zielen unsere Bestrebungen dahin, aus den Konstitutionsformeln der Organooxyde Geschwindigkeitskonstanten, nämlich die drei Konstanten k_w, k_s und k_a der Verseifung, herauszulesen. Für die Konstante k_s der Organooxyde mit Äthercharakter, die im merklichen Ausmaße nur sauer verseifen, ist diese Aufgabe bereits weitgehend gediehen. Wir konnten ein „Grenzgesetz" finden, das von überraschender Einfachheit ist[28]. Viel schwieriger ist das Problem bei den Organooxyden, deren Verseifung dem Zeitgesetz einer Nebenwirkung unterliegt, weil sich die Konstanten gegenseitig beeinflussen, was aus vorliegender Arbeit erneut hervorgeht. Hier sind die Zusammenhänge viel

---

[26] Z. physikal. Chem. *21*, 1896, S. 154.

[27] Literatur bei N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. *106*, 1923, S. 219.

[28] A. Skrabal und J. Sawiuk, Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 357; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

Neben Äthyl- und Vinylazetat enthält die Tabelle das Tetraazetat des Glyoxals[14], die Methylester der Mono- und Dichloressigsäure[15] und das Laktid der Milchsäure[16]. Weil verschiedenwertige Ester vorliegen, sind die auf einen Äthersauerstoff reduzierten Gruppenkonstanten angegeben. Ferner bedeuten die Zahlen der vorletzten Kolumne die Azidität des „Stabilitätsmaximums" in der Sörensenschen Zählung und s den „Stabilitätsbereich" in der gleichen Einheit. Er berechnet sich aus der Verhältniszahl ν nach

$$s = 2 \log 2\nu, \tag{26}$$

so daß er für $\nu < 0{\cdot}5$ negativ wird. Das trifft nur für das Äthylazetat zu, für die übrigen sechs Ester ist s positiv.

Vom Essigsäureanhydrid ist nur das k_w genauer bekannt, das k_s folgt mit einiger Sicherheit aus den Messungen von R. Szabó[17], dagegen kennt man für das k_a nur eine obere Grenze[18]. Letztere, von welcher das k_a nicht weit entfernt sein dürfte, ist in der Tabelle angeführt.

Was die Wasserverseifung (Konstante k_w) anlangt, so haben wir letztere wiederholt mit einem „Sicherheitsventil" verglichen, das sich in dem Maße öffnet, als k_s und k_a größer werden. In der Tat zeigt die Tabelle, daß mit zunehmendem k_s und k_a auch die Werte von k_w im allgemeinen ansteigen.

Wie die Wasserverseifung, so wirken auch die katalytischen Verseifungen durch andere Protongeber und Protonnehmer als Wasserstoffion (Hydroxoniumion $H_3O^{\cdot}$) und Hydroxylion als Sicherheitsventile. Wir werden daher erwarten dürfen, daß von den sieben Organooxyden der Tabelle 10 die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids am leichtesten — namentlich durch Protonnehmer — katalysiert wird.

Das trifft nach den Messungen von M. Kilpatrick jr.[19] in der Tat zu. Nach letzteren betragen die Werte der Konstanten in unseren Einheiten aber für 0° $k_w = 0{\cdot}0269$ und $k_s = 0{\cdot}031$, die Konstante der Katalyse durch Azetation 0·0385, die für das Formiation rund 0·7. Die Hydrolyse des Azetanhydrids wird also durch den Protonnehmer Formiation stark beschleunigt.

Mit steigendem k_s wachsen daher k_w und die Konstanten der anderen Protongeber, mit zunehmendem k_a steigen k_w und

---

[14] A. Skrabal und E. Gitschthaler, Z. physikal. Chem. *128*, 1927, S. 459.

[15] A. Skrabal und M. Rückert, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 369, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 845.

[16] O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 507, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 507.

[17] Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 405.

[18] A. Skrabal, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 493, bzw. Sitzb. Akad. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 493.

[19] Journ. Amer. Chem. Soc. *50*, 1928, S. 2891.

die Konstanten der anderen Protonnehmer. J. N. Brönsted[20] hat sogar gezeigt, wie man aus k_s und k_w bzw. aus k_a und k_w die Konstanten der Protongeber bzw. Protonnehmer gleichen Typus berechnen kann.

Neben den Absolutwerten von k_s und k_a bestimmen aber auch noch konstitutive Einflüsse den Wert von k_w, was daraus hervorgeht, daß die Verhältniszahl ν von der Konstanz weit entfernt und der Gang von ν ein anderer ist als der von k_s oder k_a. Nach der von uns dargelegten „Spannungstheorie" wächst das ν mit dem Spannungszustand der verseifenden Molekel, wobei der Spannungszustand durch raumerfüllende Atome oder Gruppen, durch mehrfache Atombindungen (C = C, C = O und C ≡ C) oder durch Ringspannung verursacht sein kann[21]. Das ν ist ein quantitatives Maß für den Spannungszustand der Molekel des verseifenden Organooxydes.

So ist der relativ hohe Wert des ν für das Glyoxaltetrazetat auf die raumerfüllende und damit spannende Wirkung der an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Essigsäurereste zurückzuführen. Das Tetrazetat zeigt nach den beiden Verseifungsstufen dieselben Gruppenkonstanten und das gleiche ν. Daraus geht hervor, daß $C(OCOCH_3)_2$ und C = O ungefähr gleichen Spannungszustand bedingen.

Das ν steigt in der Reihenfolge: Äthylazetat, Vinylazetat, Azetanhydrid. Daraus geht hervor, daß die Gruppen: CH_2CH_3, $CH:CH_2$ und $COCH_3$ in der angeführten Reihenfolge den Spannungszustand erhöhen. Die Carbonyldoppelbindung bedingt also einen größeren Spannungszustand als die olefinische, u. zw. im Verhältnis 15·15 : 725·3 = 1 : 48.

Vergleichbar sind ferner die Methylester der Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure. Das ν des Methylazetats ist noch nicht bekannt, doch dürfte es von dem ν des Ätylesters nicht weit entfernt sein. Der Spannungszustand der drei Ester wäre dann durch das Verhältnis 0·36 : 9·53 : 94·3 = 1 : 26·5 : 262 gegeben.

Gegenüber dem Sechsring der δ-Laktone zeigt der Sechsring der Laktide ein sehr viel größeres ν. Daraus folgt, daß der Sauerstoff als Ringbildner einen stärkeren Spannungszustand bedingt als das Methylen. Durch das zweite Carbonyl im Laktidring wird das ν gegenüber dem des δ-Laktonringes noch vergrößert.

Schließlich ist feststehend, daß der Vierring der β-Laktone nicht nur eine stärkere Spannung, sondern auch ein sehr viel größeres ν aufweist als der Fünf-, Sechs- und Siebenring der γ-, δ- und ε-Laktone.

---

[20] J. N. Brönsted und K. Pedersen, Z. physikal. Chem. *108*, 1924, S. 185; J. N. Brönsted und H. Duus, Z. physikal. Chem. *117*, 1925, S. 299; J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2554; J. N. Brönsted, Trans. Faraday Soc. *24*, 1928, S. 630; J. N. Brönsted und W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. *25*, 1929, S. 59.

[21] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 559; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

Die Eröffnung eines neuen Verseifungsweges (Wasserverseifung und Hydrolyse durch andere Protongeber bzw. Protonnehmer als $H_3O^{\cdot}$ bzw. OH') hat anderseits zur Folge, daß k_s bzw. k_a in geringerem Ausmaße ansteigt als auf Grund der konstitutiven Veränderung der verseifenden Molekel zu erwarten wäre. Das zeigen die Gruppenkonstanten der beiden folgenden Reihen von Organooxyden[22] mit Äthercharakter, wo $R = C_2H_5$ bedeutet.

	$CH_3(OR)$	$CH_2(OR)_2$	$CH(OR)_3$	$C(OR)_4$
k_s^1	$0{\cdot}8.10^{-7}$	$4{\cdot}68.10^{-3}$	$2{\cdot}3.10^{4}$	$3{\cdot}0.10^{3}$
k_w^1	0	0	0	$8{\cdot}5.10^{-5}$
	$(CH_3)_3C(OR)$	$(CH_3)_2C(OR)_2$	$CH_3C(OR)_3$	$C(OR)_4$
k_s^1	$0{\cdot}8.10^{-5}$	$7{\cdot}5.10^{4}$	$3{\cdot}3.10^{5}$	$3{\cdot}0.10^{3}$
k_w^1	0	0	$1{\cdot}9.10^{-4}$	$0{\cdot}85.10^{-4}$

Die 0 soll besagen, daß das betreffende k_w^1 so klein ist, daß es bisher noch nicht gemessen werden konnte. Die k_s^1 für Methyläthyläther und Trimethylcarbinäthyläther sind nicht beobachtet, sondern nach den Ätherverseifungsregeln berechnet bzw. geschätzt.

In der ersten Reihe ist ein Ansteigen von k_s^1 zu erwarten, wegen der in Erscheinung tretenden Wasserverseifung beim $C(OR)_4$ fällt das k_s^1 beim Übergang von $CH(OR)_3$ zu $C(OR)_4$. In der zweiten Reihe ist der Anstieg von k_s^1 beim Übergang von $(CH_3)_2C(OR)_2$ zu $CH_3C(OR)_3$ nur darum so gering, weil bei letzterem Organooxyd die Wasserverseifung als neuer Reaktionsweg auftaucht. Daß bei dem Übergang von $CH_3C(OR)_3$ zu $C(OR)_4$ sowohl k_s^1 als auch das k_w^1 fallen, ist augenscheinlich auf den hohen Symmetriegrad der letzteren Molekel zurückzuführen. Daß ein symmetrischer Bau der reagierenden Molekel stabilisierend und daher geschwindigkeitsvermindernd wirkt, ist naheliegend und experimentell begründet[23].

Diese Deutung der Geschwindigkeitswerte der beiden Reihen hat P. Petrenko-Kritschenko[24] in einer Abhandlungsfolge „Über das Gesetz der Periodizität" einer Kritik unterworfen, die wir nicht unbeantwortet lassen können.

Nach Petrenko-Kritschenko ist der Gang der Konstanten obiger Reihen auf das Gesetz der Periodizität zurückzuführen. Daß dieses Gesetz oder die „Sägezahnregel" bei den Geschwindigkeitskonstanten vergleichbarer Stoffreihen bestimmend in Erscheinung tritt, geht aus vielen exakten Geschwindigkeitsmessungen unzweideutig hervor[25]. In den

---

[22] A. Skrabal und M. Zlatewa, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 39, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *135*, 1926, S. 39.

[23] Vgl. auch H. G. Grimm, Z. ang. Chem. *42*, 1929, S. 27.

[24] Z. physikal. Chem. *116*, 1925, S. 313; Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 2131; *60*, 1927, S. 1324; *61*, 1928, S. 845; J. prakt. Chem. [2] 111, 1925, S. 23; *120*, 1929, S. 225.

[25] Literatur bei A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *135*, 1926, S. 17; A. Skrabal und J. Sawiuk, Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 357. Vgl. auch M. H. Palomaa und A. Juvala, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1770.

beiden obigen Reihen — wie in vielen anderen Reihen — spielt jedoch die Sägezahnregel nicht mit hinein.

Das von Petrenko-Kritschenko gelieferte experimentelle Material ist zum Großteil ungeeignet. Die von ihm studierten Reaktionen „tragen einen sehr komplizierten Charakter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die Konstanten nicht ihre Stabilität bewahren". Petrenko-Kritschenko teilt daher „nur die Prozentzahlen mit". In der Mehrzahl der Fälle ist gar nicht feststehend, welche Reaktionen Petrenko-Kritschenko eigentlich gemessen hat. Das gilt auch von seinen Untersuchungen der in den obigen Reihen angeführten Azetale und Orthoäther: „Die Einwaage des Äthoxyderivates wurde mit der äquivalenten Menge Essigsäure in Benzol erwärmt, nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert und dessen Überschuß zurücktitriert." Es ist auch nicht richtig, daß die von ihm derart gefundenen Prozentzahlen „zueinander in demselben Verhältnis sind wie bei Skrabal", denn Petrenko-Kritschenko gibt die von uns gefundene Konstante des Äthylformals um 6 Zehnerpotenzen zu groß an.

In Ansehung der „Messungen" und „Prozentzahlen" von Petrenko-Kritschenko können wir die von G. Bredig[26] vor einem Menschenalter gemachte Mahnung „endlich die landläufigen Begriffe einer schwer oder leicht verlaufenden Reaktion mit den exakteren Begriffen der chemischen Statik bzw. Dynamik zu vertauschen und mit diesen zu messen und zu rechnen" nur wiederholen. Ein Großteil der Messungen von Petrenko-Kritschenko sind „Versuche mit untauglichen Mitteln an untauglichen Objekten".

Die Konstitutionsformeln der Chemiker gestatten es, aus ihnen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Stoffe, die sie beschreiben, herauszulesen. Diese Eigenschaften sind vornächst qualitative, zum letzten aber quantitative. Zu den wichtigsten quantitativen chemischen Eigenschaften zählen Gleichgewichtskonstante und Geschwindigkeitskonstante. Wie die Regeln von W. Ostwald und R. Wegscheider es ermöglichen, aus der Formel einer Carbonsäure auf eine Gleichgewichtskonstante, die der elektrolytischen Dissoziation, zu schließen[27], so zielen unsere Bestrebungen dahin, aus den Konstitutionsformeln der Organooxyde Geschwindigkeitskonstanten, nämlich die drei Konstanten k_w, k_s und k_a der Verseifung, herauszulesen. Für die Konstante k_s der Organooxyde mit Äthercharakter, die im merklichen Ausmaße nur sauer verseifen, ist diese Aufgabe bereits weitgehend gediehen. Wir konnten ein „Grenzgesetz" finden, das von überraschender Einfachheit ist[28]. Viel schwieriger ist das Problem bei den Organooxyden, deren Verseifung dem Zeitgesetz einer Nebenwirkung unterliegt, weil sich die Konstanten gegenseitig beeinflussen, was aus vorliegender Arbeit erneut hervorgeht. Hier sind die Zusammenhänge viel

[26] Z. physikal. Chem. *21*, 1896, S. 154.
[27] Literatur bei N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. *106*, 1923, S. 219.
[28] A. Skrabal und J. Sawiuk, Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 357; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

mannigfaltiger, ihre Entwirrung nicht leicht durchzuführen, so daß wir uns vorläufig mit Orientierungsregeln begnügen müssen. Die nächste Aufgabe ist die Vermehrung des experimentellen Materials durch Feststellung aller drei Verseifungskonstanten, u. zw. auch derjenigen, die der Messung schwer zugänglich sind, wie die Konstanten k_w bei kleinen und die Konstanten k_s und k_a bei großen Werten von ν.

Zusammenfassung.

Es wurde die unkatalysierte Verseifung oder Wasserverseifung von Äthylazetat in wässeriger Lösung bei 25° gemessen. Die Azidität der Lösung war durch Azetat-Essigsäure definiert. Die Ermittlung der Konstante k_w der Wasserverseifung erfolgte aus der Reaktionszeit, die bis zum Durchgang durch das Stabilitätsmaximum oder Geschwindigkeitsminimum verstrich. Die Messung ergab $k_w = 1{\cdot}48 \cdot 10^{-8}$ (Minute als Zeiteinheit), was einer Halbwertszeit von 89 Jahren entspricht. Dieser Wert stimmt genügend mit dem Werte überein, den K. G. Karlsson nach einer ganz anderen Meßmethode erhielt. Aus dem gefundenen k_w und den bekannten Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung folgt, daß im Verseifungsminimum 36% des Esters unkatalysiert verseifen.

Im Anschluß an diese Messungen wurden die Beziehungen erörtert, die zwischen den absoluten und relativen Werten der drei Verseifungskonstanten und der Konstitution der hydrolysierenden Molekel bestehen.

Über „Ringverengerung" bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen

Von

Adolf Franke

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In einer Reihe von Fällen konnte gezeigt werden[1], daß diprimäre Glykole, welche die Hydroxylgruppen in der Stellung 1, 6- bis 1,10- enthalten, beim Kochen mit Schwefelsäure höherer Konzentration (über 50%ig) innere Äther (Oxyde) liefern, u. zw. 1, 5-Oxyde, gleichgültig, in welcher Stellung sich die Hydroxylgruppen im Glykol befinden.

Es waren untersucht worden: Das 1, 6-Hexandiol (I), das 1, 8-Oktandiol (II), das 1, 9-Nonandiol (III), das 1, 10-Dekandiol (IV). Den erhaltenen Äthern wurde die Konstitution eines

I. 1,5-Oxidohexan $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_3$ (O)

II. 1,5-Oxidooktan $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$ (O)

III. 1,5-Oxidononan $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (O)

IV. 1,5-Oxidodekan $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (O)

zugeschrieben, u. zw. auf Grund der folgenden Versuchsergebnisse:

1. Bei der Oxydation lieferte

I. vorwiegend Bernsteinsäure und Essigsäure
II. „ „ „ Buttersäure
III. „ „ „ Valeriansäure
IV. „ „ „ Kapronsäure,

während Glutarsäure neben der entsprechenden Fettsäure nur in geringer Menge und nicht in allen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

2. In einer gesonderten Arbeit[2] wurde der Nachweis geführt, daß aus diesem Oxydationsverlauf (reichliche Bildung von

[1] Franke und Lieben, Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 1431, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *123*, 1914, S. 1431. Franke und Liebermann, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 589, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *131*, 1922, S. 589. Jegorow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 22, S. 339.

[2] Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 177, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *131*, 1922, S. 177.

Bernsteinsäure) auf eine 1, 5-Oxydstruktur (sechsgliedriger Ring) geschlossen werden darf.

Es wurden ein 1, 5-Oxyd und ein 1, 4-Oxyd von bekannter Struktur der Oxydation unterworfen. Das 1, 5-Oxidohexan, aus 1, 5-Hexandiol (welches aus dem Azetobutylalkohol $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$ durch Reduktion erhalten wird), gab bei der Oxydation Bernsteinsäure neben wenig Glutarsäure, sehr wenig Oxalsäure und Essigsäure[3].

Das 1, 4-Oxidopentan (aus 1, 4-Pentandiol, welches aus Azetopropylalkohol $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$ erhalten wird), gab bei der Oxydation nur wenig Bernsteinsäure, aber viel Essigsäure und Oxalsäure.

Dort wurde auch gezeigt, daß Oxyde, bei welchen endständige Kohlenstoffatome durch Sauerstoff verbunden sind, zu den entsprechenden zweibasischen Säuren oxydiert werden. So wurde aus 1, 5-Oxidopentan in guter Ausbeute Glutarsäure erhalten.

Wäre also bei der Oxydbildung aus den angeführten Glykolen keine „Ringverengerung" eingetreten, so hätte bei der schonenden Oxydation (es wurde 1%ige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte angewendet) Sebazinsäure bzw. Azelainsäure, Korksäure, Adipinsäure entstehen müssen.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen berechtigen wohl den eingangs erwähnten Schluß, daß in den oben angeführten[4] Fällen „Ringverengerung" eingetreten sei unter Bildung von 1, 5-Oxyden.

Es schien mir deshalb eine Äußerung über meine Beobachtungen und Schlüsse unverständlich, die ich nicht nur wegen ihres Inhaltes, sondern auch wegen der — man kann wohl sagen — ungehörigen Form zurückweisen muß.

In Band 19, Heft 4, der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie" schreibt Walter Hückel in einem zusammenfassenden Referat „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie" auf Seite 54 (bzw. 296): „Die Angaben von Franke und Liebermann, die aus ω, ω′-Diolen mit offener Kette, z. B. $CH_2OH . (CH_2)_7 . CH_2OH$, mit Schwefelsäure 1, 5-Oxyde erhalten haben wollen, sind experimentell so dürftig gestützt, daß sie einer Nachprüfung bedürfen."

Ich habe es vorgezogen, statt einer Polemik auf Grund der schon vorliegenden Beobachtungen neue Beweise auf experimentellem Wege hinzuzufügen; darüber soll im folgenden berichtet werden.

Das aus dem 1, 10-Dekandiol erhaltene Oxyd $C_{10}H_{20}O$ wurde durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in glatter Reaktion in ein Dibromid $C_{10}H_{20}Br_2$ übergeführt, welches vom 1, 10-Dekandibrom wesentlich verschieden ist. Das neue Dibromid

---

[3] Die Silberwerte des Silbersalzes wurden etwas niedriger gefunden, doch ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß im wesentlichen Essigsäure vorlag.

[4] Es war auch das ω, ω′-Oktodekandiol bezüglich der Oxydbildung untersucht worden. In diesem Falle aber waren die Ergebnisse — wie damals betont wurde — nicht so eindeutig.

wurde über das Diazetat in ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ umgewandelt, welches wieder vom 1, 10-Dekandiol in Eigenschaften und Verhalten völlig verschieden war. Die Struktur des neuen Glykols ergab sich einwandfrei als die eines 1, 5-Dekandiols, da es bei der schonenden Oxydation vorwiegend Bernsteinsäure und Kapronsäure lieferte (neben wenig Glutarsäure und Valeriansäure).

$$CH_2OH.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \rightarrow$$
$$COOH.CH_2.CH_2.COOH \quad COOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3.$$

Wie zu erwarten, reagierte das neue Glykol verhältnismäßig leicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und lieferte ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$, welches sich mit dem aus 1, 10-Dekandiol direkt erhaltenen identisch erwies.

Die eben beschriebene Reaktionsfolge läßt wohl keine andere Deutung zu als die, daß dem aus dem 1, 10-Dekandiol erhaltenen Oxyd die Struktur eines 1, 5-Oxidodekan zukommt, und steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten. Die Kritik, die H ü c k e l an meinen Arbeiten geübt hat, ist demnach unberechtigt.

Es soll noch hinzugefügt werden, daß die Überführung der ω. ω′-Glykole in die 1, 5-Oxyde recht glatt verläuft (mit 60—70% Ausbeute).

Auch die Oxydation des Oxyds aus 1, 10-Dekandiol, welche seinerzeit von J e g o r o w ausgeführt worden war, wurde mit größeren Mengen wiederholt. Da es mir daran lag, möglichst sinnfällig und einwandfrei die entstandenen Fettsäuren zu identifizieren, wurden dieselben der Destillation unterworfen und die Kapronsäure auch durch den Siedepunkt identifiziert, außerdem durch das Silbersalz.

Die bisher gefundenen und in den früheren Arbeiten niedergelegten Beobachtungen wurden vollauf bestätigt: Es entsteht bei der Oxydation vorwiegend Kapronsäure und Bernsteinsäure, daneben Valeriansäure und Glutarsäure, deren Nachweis nicht mit derselben Exaktheit geführt werden konnte. Natürlich wurde auch etwas Oxalsäure gefunden und in kleinen Mengen eine Säure vom Äquivalentgewicht 185·6 bzw. 186·4 und dem Schmelzpunkt 70° (die dem Oxyd entsprechende Oxysäure bzw. Ketonsäure).

Untersuchungen über das Verhalten von Diolen, welche die Hydroxylgruppen in noch größerer Entfernung enthalten (über 1, 10- hinaus), sind im Gange.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Hedwig G o m o l k a.)

Zur Herstellung des 1, 10-Dekandiols[5] wurde durch einen Tropftrichter in dünnem Strahl eine Lösung von 86 *g* Sebazin-

[5] B o u v e a u l t und B l a n c, Compt. rend. 137, 328; Bull. [3] *31*, S. 1203. M ü l l e r und S a u e r w a l d, Monatsh. Chem. *48*, S. 21, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1929, S. 21.

säurediäthylester (frisch destilliert) in 900 *g* über Kalk getrockneten Alkohols (99·6%) auf 90 *g* Natrium (unzerkleinert) fließen lassen (3-Liter-Jenaer-Rundkolben, der mit genügend langem Rückflußkühler mit weitem Rohr versehen ist). Die sogleich einsetzende heftige Reaktion wurde nur gemäßigt, wenn sie allzu heftig wurde, u. zw. durch Auflegen eines nassen Tuches; sie wurde schließlich durch Einstellen des Kolbens in ein auf etwa 110° erhitztes Ölbad bis zur völligen Umsetzung des Natriums zu Ende geführt. Der Kolbeninhalt wurde nunmehr vorsichtig mit Wasser versetzt und (zur Entfernung des Alkohols) der Wasserdampfdestillation unterworfen, so lange, bis das Destillat anfing trüb überzugehen.

Das zunächst als Öl abgeschiedene Glykol schied sich beim Abkühlen unter Schütteln in Klumpen aus. Es wurde abgesaugt, zweimal mit Wasser umgeschmolzen und im Vakuum destilliert (Kolben mit tief angesetztem, weitem Rohr; keine Kühlung!).

Es destillierte fast die gesamte Menge bei 179° (11 *mm*) über und erstarrte in der Vorlage zu einem kompakten Kristallkuchen. Ausbeute 38·6 *g* (d. i. 66·5% der Theorie) an reinem Dekandiol-1,10. F. P. 71°.

Darstellung des Oxyds $C_{10}H_{20}O$.

Nach einer Reihe von Versuchen wurde folgendes Verfahren mit gutem Erfolge angewendet: 40 *g* Glykol wurden in einem 1-Liter-Rundkolben mit 400 *g* 50%iger Schwefelsäure versetzt und unter Erhitzen des Kolbens und Einleiten von überhitztem Wasserdampf (190—200°) nach und nach konzentriert, bis im Kühler Tröpfchen des gebildeten Oxyds sichtbar wurden. Nun wird die Konzentration möglichst beibehalten (jedenfalls nicht überschritten, weil sonst Verkohlung eintritt), d. h. das Erhitzen des Reaktionskolbens unterbrochen, solange Öl übergeht, und erst wieder von neuem erhitzt, wenn keine Öltropfen mehr im Kühler erscheinen. Das im Destillat gesammelte Oxyd (von markantem, in Verdünnung durchaus nicht unangenehmem Geruch) wurde in Äther aufgenommen und nach Abdestillieren desselben im Vakuum über metallischem Natrium destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (2 *g*) ging die Hauptmenge von 80—85° (14 *mm*) über als wasserklare Flüssigkeit (22 *g*); im Kolben blieb wenig Hochsiedendes zurück.

A. Elementaranalyse:

0·2096 *g* Substanz gaben 0·6030 *g* CO_2 und 0·2349 *g* H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: C 76·84, H 12·91 %.

Gef.: C 78·4, H 12·53 %.

Die zu hohen Werte des Kohlenstoffes legten die Vermutung nahe, daß das Oxyd mit Kohlenwasserstoff verunreinigt sei, dessen Entstehung bei der Einwirkung der hochprozentigen Schwefelsäure (rund 70%ig) nicht auffallend wäre. Durch wiederholte Destillation im Vakuum und zuletzt unter gewöhnlichem

Druck wurde nochmals ein Vorlauf bis 198° abgetrennt (der Brom addierte) und nur die Hauptfraktion 198—202° zur Analyse verwendet.

B. Elementaranalyse:

I. 0·2671 *g* Substanz gaben 0·7571 *g* CO_2 und 0·3047 *g* H_2O.
Gef.: C 77·3, H 12·76%.

II. 0·2818 *g* Substanz gaben 0·7998 *g* CO_2 und 0·3307 *g* H_2O.
Gef.: C 77·4, H 13·13%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

0·0229 *g* Substanz gaben, in Xyloldampf (Konstante = 978) bei 11 *mm* vergast, eine Druckerhöhung von 144 *mm* (Paraffinöl).

Gef.: $M = 155·5$.

Ber. für $C_{10}H_{20}O$ $M = 156·16$.

Oxydation des Oxyds.

Um mit möglichster Sicherheit die bei der Oxydation entstehenden Produkte feststellen zu können, wurde eine größere Menge (10·35 *g*) reinsten Oxyds (Kp. = 84°, 14 *mm*) in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gespült und mit einer Lösung von 41 *g* Kaliumpermanganat in ca. 3 *l* Wasser versetzt (= 6 Atomen Sauerstoff). Dann wurde das Gemisch längere Zeit (4 Tage) unter zeitweiligem Umschütteln bei ungefähr 40° stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das Permanganat noch nicht vollständig entfärbt und der charakteristische Oxydgeruch noch wahrnehmbar. Nun wurde in einer Porzellanschale auf etwa 2 *l* eingedampft, wobei völlige Entfärbung eintrat, und vom Braunstein abfiltriert. Das auf ca ½ *l* eingeengte Filtrat, das deutlich alkalisch reagierte, wurde nun mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Die Lösung trübte sich infolge von Abscheidung öliger Substanzen, die beim Durchleiten von Wasserdampf zuerst überdestillierten und den den höheren Fettsäuren eigenen Geruch zeigten. Die Wasserdampfdestillation wurde fortgesetzt, bis keine saure Reaktion mehr nachzuweisen war.

A. Destillat:

Die so erhaltenen flüchtigen Säuren verbrauchten 43 cm^3 *n*/1-Lauge; nach der Neutralisation wurde noch Lauge im Überschuß zugegeben (7 cm^3) und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und im Apparat von Schacherl extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand (5 *g*) wurde fraktioniert:

1.	Fraktion	bis 165°	einige Tropfen	
2.	„	165—200°	(hauptsächlich 190—200°)	1·979 *g*
3.	„	200—215°	(„ 205—208°)	1·3051 *g*
4.	„	215—300°	. . . . .	1·0683 *g*
				4·35 *g*

Fraktion 2: Nach dem Siedepunkt ein Gemenge von Valeriansäure (Kp. = 185°) und Kapronsäure (Kp. = 205°) wurde zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes mit $^1/_{10}$ n. Lauge titriert, hiebei verbrauchten 1·979 *g* Substanz 178·9 cm^3 $^1/_{10}$ n. Lauge, das entspricht einem Äquivalentgewicht von 110·6 (berechnet für Kapronsäure . . . 116, für Valeriansäure . . . 102).

Fraktion 3: (1·3031 *g*) in derselben Weise behandelt, verbrauchten 102·44 cm^3 $^1/_{10}$ n. Lauge, somit Äquivalentgewicht 127·4. Auch der Siede-

punkt dieser Fraktion weist darauf hin, daß der Kapronsäure noch Säuren mit höherem Äquivalentgewicht beigemengt sein müssen.

Fraktion 4: Beim Titrieren mit $^1/_{10}$ n. Lauge (Phenolphthalein) trat zunächst Rotfärbung ein, die aber nach einiger Zeit wieder verschwand (Lakton?). Es wurden 100 cm^3 $^1/_{10}$ n. Lauge zugefügt, verschlossen über Nacht stehen gelassen, erhitzt und hernach zurücktitriert; verbraucht 30·4 cm^3 $^1/_{10}$ n. Säure; demnach 69·6 cm^3 an Lauge. Daraus Äquivalentgewicht berechnet 153·5.

Die Lösungen der Natriumsalze von den Fraktionen 2 und 3 wurden vereinigt, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers wurde ein Teil im Silberkolben mit reinem Silberoxyd (aufgeschlämmt in Wasser) am Rückflußkühler gekocht, hernach im offenen Kolben eingeengt und siedend heiß filtriert. Aus dem klaren Filtrat schied sich reichlich weißes Silbersalz aus, das im Sintertiegel abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Von den erhaltenen 0·3288 g wurden zwei Silberbestimmungen gemacht. Das Salz wurde im Porzellantiegel vorsichtig geglüht, wobei glänzend weißes, metallisches Silber zurückblieb.

Silberbestimmung:

0·1584 g Substanz gaben 0·0766 g Ag, d. i. 48·36% Ag
0·10765 g Substanz gaben 0·05205 g Ag, d. i. 48·35% Ag.
Ber. für kapronsaures Silber 48·38% Ag.

Es besteht demnach wohl kein Zweifel (Siedepunkt, Äquivalentgewicht durch Titration, Silbersalz), daß vorwiegend Kapronsäure, vielleicht auch etwas Valeriansäure bei der Oxydation entsteht. Daß sich auch höhere Säuren gebildet haben, vermutlich Oxysäuren bzw. Laktone, zeigt die Siedetemperatur von Fraktion 4 und deren Verhalten bei der Titration.

B. Destillationsrückstand:

Die zurückbleibende Flüssigkeit (ca. 1 l) wurde im Apparat von Schacherl erschöpfend extrahiert, der Äther verdampft und der halbfeste gelbliche Rückstand titriert; verbraucht 70 cm^3 $n/1$ Lauge. Die Lösung der Natriumsalze wurde angesäuert und wie oben extrahiert. Der aus der Ätherlösung abgeschiedene Anteil (weiß, kristallinisch) wurde filtriert und gewogen (1·078 g). Der aus dem ätherischen Filtrat gewonnene Rückstand betrug nach sorgfältigem Trocknen 3·78 g; demnach beträgt die Summe der nicht flüchtigen Säuren 4·858 g und das durchschnittliche Äquivalentgewicht 69·4.

Die vereinigten Fraktionen wurden in wenig Wasser gelöst und mit Äther durchgeschüttelt zur etwaigen, wenn auch nur teilweisen Trennung von Bernstein- und Oxalsäure einerseits und ätherlöslicheren Säuren anderseits.

a) Die so erhaltene, wässerige Lösung wurde nun mit Kalkwasser neutralisiert und vom ausgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltriert. Das Oxalat verbrauchte bei der Titration mit Kaliumpermanganat 158 cm^3 $n/10$ Lösung, das entspricht 0·71 g Oxalsäure[6]. Die Lösung der Kalziumsalze wurde nun eingedampft, angesäuert und im Schacherlapparat ausgeäthert, wobei sich wieder Kristalle abschieden. Diese zeigten nach Umkristallisieren aus konzentrierter Salpetersäure den Schmelzpunkt 183°

[6] Bei einem zweiten Versuch, der von 4·7 g Oxyd ausging und unter schonenderen Bedingungen (ohne Erwärmung unter fortwährendem Schütteln) durchgeführt wurde, wurde weniger Oxalsäure (0·153 g) gefunden.

(Bernsteinsäure!). 0·205 *g* verbrauchten bei der Titration 34·06 *cm*³ *n*/10 Lauge, daraus folgt Äquivalentgewicht 60·19, berechnet für Bernsteinsäure : 59.

Die ätherische Mutterlauge wurde auf etwa 10 *cm*³ eingedampft, wobei sich wieder Kristalle abschieden (0·63 *g*), die sich als Bernsteinsäure erwiesen. Der Rest der ätherischen Lösung (der eventuell Glutarsäure enthalten mußte) hinterließ beim Eindampfen 0·707 *g* Säure. Nach Lösen in wenig Wasser wurde von geringen Mengen bräunlicher Flocken abfiltriert und mit Barytwasser neutralisiert. Hiebei blieb die Flüssigkeit fast vollständig klar, auch beim Eindampfen auf ca. 100 *cm*³ trat keine Fällung auf, woraus geschlossen werden kann, daß hier kein oder nur mehr wenig Succinat vorliegt. Erst beim Einengen auf 20 *cm*³ schied sich wenig Niederschlag aus. Das Filtrat davon wurde angesäuert und extrahiert (Schacherlapparat). Nach dem Wegdampfen des Äthers verblieb ein Sirup, der nach längerem Trocknen im Vakuumexsikkator, kristallinisch erstarrte; auf einem Tonteller abgepreßt, wurde er rein weiß. Bei der Schmelzpunktsbestimmung trat bei 77° Sintern ein, bei 97° war die Substanz vollständig flüssig, es liegt also wahrscheinlich nicht ganz reine Glutarsäure vor (Fp. = 97·5°). Die Bestimmung des Äquivalentgewichtes ergab etwas zu hohe Werte; 0·1342 *g* verbrauchten 18·08 *cm*³ *n*/10 Lauge, dies ergibt ein Äquivalentgewicht von 74·2, berechnet für $C_5H_8O_4$: 66.

b) Der in die Ätherlösung gegangene Anteil der nicht flüchtigen Säuren betrug 1·908 *g*; nach dem Versetzen mit ca. 50 *cm*³ Wasser wurde er zum Kochen erhitzt, wobei sich ein Teil löste (Bernstein- bzw. Glutarsäure), ein Teil als Öltropfen ungelöst blieb; aus dem Filtrat schieden sich leichte, fettglänzende Nadeln in sehr geringer Menge ab. Auf offenbar dieselbe Substanz stieß ich bei einer zweiten Oxydation (siehe vorige Fußnote), u. zw. wurden 0·0331 *g* davon erhalten, die nach Umkristallisieren aus kochendem Wasser als lockerer, rein weißer Niederschlag beim Abkühlen ausfielen und einen Schmelzpunkt von 70° zeigten.

Die bei der Oxydation entstehenden nicht flüchtigen Säuren bestehen demnach aus Bernsteinsäure und wenig Oxalsäure; auch das Vorhandensein von Glutarsäure wurde wahrscheinlich gemacht. Außerdem sind geringe Mengen höherer Säuren (Ketosäure bzw. Oxysäure) vorhanden.

Überführung des Oxyds in das Dibromid.

10 *g* Oxyd (Kp. = 84° bei 14 *mm*) wurden mit 100 *g* rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (das entspricht einem zirka achtfachen Überschuß der theoretisch nötigen Menge) im Bombenrohr durch 14 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, die beiden Schichten getrennt und die untere gewogen (18·5 *g*); sie wurde zur Entfernung von etwa noch anhaftendem Bromwasserstoff mit Sodalösung gewaschen. Die obere Schichte (wässerige Bromwasserstoffsäure und etwas Bromid) wurde mit Soda neutralisiert und der Rest der organischen Substanz durch Ausschütteln mit Äther gewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Nach Abtrennen einiger Tropfen Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 154 und 156° (13 *mm*) über, ca. 17 *g*. Bei einer nochmaligen Destillation wurde dann eine völlig einheitlich siedende Fraktion $Kp_{13} = 155°$ ($Kp_{11} = 152°$) aufgefangen (14 *g*), über 70% der

Theorie. Unter Atmosphärendruck läßt sich das Bromid nicht unzersetzt destillieren. Die leicht gelbliche Flüssigkeit (frisch destilliert wasserklar) zeigt schwach süßlichen Geruch und erstarrt auch bei langdauernder Kühlung (einige Tage auf —20°) nicht. Das 1, 10-Dibromdekan dagegen kristallisiert sehr leicht und schmilzt bei 27°[7].

Halogenbestimmung nach Liebig:

I. 0·1330 *g* Substanz gaben 0·1648 *g* AgBr, d. i. 52·73% Br.
II. 0·3202 *g* „ „ 0·4017 *g* AgBr, d. i. 53·39% Br.

Ber. für $C_{10}H_{20}Br_2$: 53·28% Br.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

I. 0·2686 *g* Substanz, in 25 *cm*³ (22·07 *g*) Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·21°.
II. 0·3202 *g* Substanz, in 25 *cm*³ (22·07 *g*) Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·248°.

Ber. für $C_{10}H_{20}Br_2$: $M = 300$.
Gef.: $M = 295·6$ bzw. 298.

Überführung des Dibromids in das isomere Glykol über das Diazetat.

32 *g* der vorhin beschriebenen Substanz wurden mit überschüssigem Silberazetat (60 *g*, berechnet 35·5 *g*) und rund 50 *cm*³ Eisessig zu einem Brei verrieben und unter Rückflußkühlung 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten (Temperatur des Ölbades 120°). Nach Abkühlen wurde der Kolbeninhalt mit Äther auf die Nutsche gespült und der Niederschlag (Silberbromid und Silberazetat) mit genügend Äther nachgewaschen. Das Filtrat wurde von Äther und Eisessig befreit und im Vakuum destilliert. Nach Abtrennen einer relativ großen Menge Vorlauf ohne konstanten Siedepunkt ging bei 153° (9 *mm*), 161—162° (14 *mm*) das Azetat über (10·2 *g*). Aus dem Vorlauf konnte auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck keine einheitlich siedende Fraktion gewonnen werden. Die Substanz ging fast gleichmäßig von 220—270° über und addierte Brom. Das Azetat selbst siedet bei Atmosphärendruck bei 285—287° unter leichten Zersetzungserscheinungen.

Die Ausbeute ist gering; sie beträgt nur 37% der theoretisch möglichen Menge (27·54 *g*). Bei einem zweiten Versuch wurden aus 44 *g* Dibromid 16 *g* Azetat erhalten (42% der Theorie).

Zwecks Verseifung des Diazetats wurden 10·1907 *g* desselben mit 200 *cm*³ ungefähr ½ n. alkoholischer Kalilauge (= 93·6 *cm*³ *n*/1 Lauge) drei Stunden am Rückflußkühler gekocht; zum Zurücktitrieren wurden 17·25 *cm*³ *n*/1 Säure verbraucht; der Verbrauch an Lauge beträgt somit 76·35 *cm*³ *n*/1:

Azetyl gef.: 32·22%.
Ber. für $C_{10}H_{20}O_2(COCH_3)_2$ 33·33%.

---

[7] Franke und Hankam, Monatsh. Chem. *33*, 1912, S. 99, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *121*, 1912, S. 99.

Nach Abdestillieren des Alkohols (zuletzt im Ölbad) wurde das Glykol mit Äther im Apparat von Schacherl extrahiert. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach geringem Vorlauf (130—155°) destillierte bei 162° (130 *mm*) [bzw. 157° (9 *mm*)] ein farbloses dickflüssiges Öl, etwa von der Konsistenz des Glyzerins, das auch bei langem Stehen in der Kälte (— 20°) nicht fest wurde, über, u. zw. 4·8 *g* (d. i. 70% der theoretisch möglichen Menge). Das Dekandiol-1, 10 hingegen schmilzt bei 71° und siedet bei 179° (11 *mm*).

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden 16 *g* des Diazetats mit 300 cm^3 alkoholischer Lauge (entsprechend 141·8 cm^3 *n*/1 Lauge) verseift und mit 19·6 cm^3 *n*/1 Säure zurücktitriert; Verbrauch 122 cm^3 *n*/1 Lauge:

Acetyl gef.: 32·84%.

Die hiebei erhaltenen 8 *g* Glykol betragen 75% der theoretischen Ausbeute.

Elementaranalyse:

0·2255 *g* Substanz gaben 0·5691 *g* CO_2 und 0·2587 *g* H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{22}O_2$: C 68·88 und H 12·73%.

Gef.: C 68·83 und H 12·84%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

0·0411 *g* Substanz gaben in Naphthalindampf (Konstante für Naphthalin 1144) eine Druckerhöhung von 274 *mm* Paraffinöl.

Daraus gef.: $M = 175·2$.

0·0206 *g* Substanz gaben unter denselben Bedingungen eine Druckerhöhung von 141 *mm* Paraffinöl.

Daraus gef.: $M = 167·1$.

Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$: $M = 174·18$.

Die Oxydation des Glykols wurde analog der des Oxyds durchgeführt. 3·4 *g* Substanz wurden mit 1250 cm^3 1%iger Kaliumpermanganatlösung (entspricht 6 Atomen Sauerstoff) versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Die Entfärbung trat hier viel rascher ein, was vielleicht mit der wenn auch geringen Wasserlöslichkeit des Glykols zusammenhängt. Ohne vorhergehende Erwärmung wurde dann vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, das schwach alkalische Filtrat eingeengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung trübte sich infolge der ausfallenden Fettsäuren, die dann mit Wasserdampf übergetrieben wurden. Das zuerst übergehende Destillat reagierte stark sauer; die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die saure Reaktion verschwunden war.

A. Flüchtige Säuren:

Zu ihrer Titration wurden 13·4 cm^3 *n*/1 Lauge verbraucht; nach dem Ansäuern wurde im Schacherlapparat erschöpfend extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Säuren wurden fraktioniert.

1. Fraktion bis 180° . . . . . einige Tropfen
2. Fraktion 180—208° . . . . Hauptmenge
3. Fraktion 208—270° . . . . geringe Menge.

Von Fraktion 2 wurde durch Kochen mit Silberoxyd im Silberkolben das Silbersalz hergestellt. Der sich aus dem erkalteten Filtrat ausscheidende weiße Niederschlag wurde durch einen Sintertiegel filtriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; dann im Tiegel vorsichtig verglüht und der Rückstand (metallisches Silber) gewogen.

Silberbestimmung:

0·3038 *g* Substanz gaben 0·1466 *g* Ag.

Gef.: Ag 48·26%.

Ber. für kapronsaures Silber: Ag 48·38%.

B. Nichtflüchtige Säuren:

Nach Abdestillieren der flüchtigen Säuren und Erkalten des Kolbeninhaltes schieden sich weiße, fettglänzende Nadeln ab. Diese wurden abgesaugt, im Vakuum getrocknet und gewogen (0·1735 *g*), sodann mit $^1/_{10}$ n. Lauge titriert; es wurden 9·35 cm^3 verbraucht (Äquivalentgewicht 185·6). Beim Ansäuern fiel die Säure wieder aus. Nach abermaligem Absaugen wurde der Niederschlag in heißem Wasser gelöst und die etwas trübe Flüssigkeit heiß durchs Filter gegossen. Die Säure schied sich in schneeweißen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsikkator 70° betrug. Zur erneuten Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurden 0·0932 *g* mit $^1/_{10}$ n. Lauge titriert; 5·0 cm^3 wurden verbraucht, der Umschlag war scharf. Äquivalentgewicht gefunden 186·4.

Ber. für die Oxysäure $C_{10}H_{20}O_3$: 188·2
Ber. für die Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$: 186·2.

Es liegt offenbar dieselbe Substanz vor, wie sie in kleiner Menge auch bei der Oxydation des Oxyds $C_{10}H_{20}O$ erhalten wurde (siehe oben!).

Das Filtrat wurde eingeengt und erschöpfend ausgeäthert und so 1·557 *g* (nach anhaltendem Trocknen!) fixer Säure gewonnen. Die Lösung wurde mit Kalkwasser neutralisiert und das gefällte Kalziumoxalat mit $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung titriert. Der Verbrauch von 58 cm^3 entspricht 0·26 *g* Oxalsäure. Die Lösung der Kalziumsalze wurde eingedampft und im Apparat von Schacherl zur Entfernung allenfalls vorhandener Neutralprodukte extrahiert (es ging nichts in den Äther). Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde erneut ausgeäthert. Es schieden sich aus der Ätherlösung Kristalle aus, die zusammen mit dem Abdampfrückstand aus konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator blieben 0·303 *g* Substanz zurück, deren unscharfer Schmelzunkt zwischen 160 und 180° lag. 0·2948 *g* wurden nun titriert und verbrauchten 47·75 cm^3 $^1/_{10}$ n. Lauge; daraus errechnet sich ein Äquivalentgewicht von 61·74 (Bernsteinsäure 59). Nach dem Ansäuern wurde erneut extrahiert. Die aus der Ätherlösung sich abscheidende kristallisierte Säure wurde getrocknet und ihr Schmelzpunkt bestimmt: 183°.

Oxyddarstellung aus dem isomeren Glykol.

8 *g* der Substanz wurden mit einem Gemisch von 150 g Wasser und 100 *g* Schwefelsäure (also etwa 40%ig) in einen 1-*l*-Rundkolben gespült und analog der bei der ersten Oxyddarstellung angegebenen Versuchsanordnung der Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserdampf (110°) unterzogen. Es destillierten so wie bei den ersten Versuchen, aber schon bei geringerer

Konzentration der Schwefelsäure, Öltröpfchen über und das Destillat nahm bald den charakteristischen Geruch des Oxyds an. Nach dem Ausäthern und Trocknen wurde die Substanz, die nach Aussehen und Geruch ganz dem aus Dekandiol-1,10 dargestellten Oxyd glich, destilliert. Siedepunkt 198—200°. Die Ausbeute betrug 4·9 *g* reines Oxyd (68·3% der Theorie).

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

I. 0·0244 *g* Substanz gaben in Xyloldampf (Konstante für Xylol = 978) eine Druckerhöhung von 146 *mm* Paraffinöl.

II. 0·0231 *g* Substanz gaben unter denselben Bedingungen eine Druckerhöhung von 143 *mm* Paraffinöl.

Gef.: $M = 163 \cdot 4$ bzw. $M = 158$.

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: $M = 156 \cdot 16$.

Elementaranalyse:

I. 0 2627 *g* Substanz gaben 0·7364 *g* CO_2 und 0·3014 *g* H_2O.

II. 0·2353 *g* „ „ 0·6619 *g* CO_2 und 0·2702 *g* H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: C 76·84, H 12 91 %.

Gef.: C 76·47, 76·72; H 12·86, 12·85 %.

Über Bromierungsprodukte des Isobutyraldehyds

Von

Rudolf Dworzak und Wilhelm Prodinger

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die ältesten Versuche der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf monomere Aldehyde[1] führten infolge der Heftigkeit der Reaktion zu wenig einheitlichen Produkten.

Als erstes wohldefiniertes Derivat des Monobromazetaldehyds wurde sein Diäthylazetal von E. Fischer und K. Landsteiner[2] dargestellt und aus diesem durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auch der freie Bromazetaldehyd gewonnen.

Besonders glatt verlief die von A. Franke[3] in Schwefelkohlenstofflösung bei tiefer Temperatur durchgeführte Bromierung des Paraisobutyraldehyds, aus dem auch durch Depolymerisation der reine monomere Bromaldehyd dargestellt wurde, weniger gut die analoge Bromierung des Parapropionaldehyds und Parazetaldehyds, hauptsächlich deshalb, weil diese Tribromparaldehyde nicht das ausgezeichnete Kristallisationsvermögen des Tribromparaisobutyraldehyds besitzen.

Die Schwierigkeiten, die die Aufarbeitung der Bromierungsprodukte in einem solchen Falle bietet, überwanden Freundler und Ledru[4] dadurch, daß sie das rohe Reaktionsgemisch durch Zugabe von absolutem Alkohol depolymerisierten und gleichzeitig azetalisierten. Sie schufen damit eine bequeme Methode der Darstellung von Bromazetaldehydazetal, die sich, wie eine Reihe am hiesigen Institute durchgeführter Untersuchungen[5] zeigte, auch bei den höheren Homologen gut bewährte.

---

[1] Hagemann, Ber. D. ch. G. *3*, S. 758; Pinner, Liebigs Ann. *179*, S. 67; Mylo, Ber. D. ch. G. *45*, S. 647.

[2] Ber. D. ch. G. *25*, S. 2551; vgl. v. Braun, Ber. D. ch. G. *35*, S. 3388; in neuerer Zeit E. Späth, Monatsh. Chem. *36*, 1915, S. 4, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *124*, 1915, S. 4; A. Kirrmann, Bull. soc. chim. (4) *41*, S. 316; Compt. rend. *184*, S. 1463, *185*, S. 1482.

[3] Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 206, 210, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *109*, 1900, S. 206, 210; Liebigs Ann. *351*, S. 421; in neuerer Zeit H. Hibbert und H. S. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. *45*, S. 734, und A. Stepanow, N. Preobraschensky und M. Schtschukina, Ber. D. ch. G. *58*, S. 1718.

[4] Bull. soc. chim. (4) *1*, S. 73; Compt. rend. *140*, S. 795.

[5] R. Dworzak, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 253; R. Dworzak und P. Pfifferling, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 251; R. Dworzak und A. Enenkel, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 925; R. Dworzak und W. Prodinger, Monatsh. Chem. *56*, 1928, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 935; R. Dworzak und J. Pierri, Monatsh. Chem. *52* 1929, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, 1929, S. 309.

Im Verlaufe dieser Arbeiten machte der eine von uns die Beobachtung, daß bei der Bromierung des Isobutyraldehyds in der sonst angewandten Weise sich nach dem Versetzen mit Alkohol ein schön kristallisiertes Produkt ausschied. Auch in den Nachläufen der Destillation des gebildeten Bromazetals fand sich dieselbe Substanz. Die erste Vermutung, es könnte sich um den von A. Franke beschriebenen Tribromparaisobutyraldehyd handeln, erwies sich durch die Kristallform und sonstigen physikalischen Eigenschaften dieses Körpers sogleich als unhaltbar.

Das gleiche bestätigte auch die damals[6] durchgeführte Gesamtelementaranalyse. Sie hatte ergeben:

C 21·87, H 2·93, Br 72·80%;

daraus errechnete sich eine Bruttoformel von $C_{12}H_{18}OBr_6$, der nachfolgende Analysenzahlen zukommen:

C 21·90, H 2·76, Br 72·91%.

Nicht im Einklang mit dieser Formel stand die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung, die $M = 389$ bzw. 403 ergeben hatte, während sich für obige Formel $M = 658$ errechnet.

Die beim langsamen Abdunsten aus Alkohol in schönen, vier- oder sechsseitigen Tafeln kristallisierende Substanz, erwies sich als im Vakuum unzersetzt destillierbar und zeigte einen Kp_{11} von 140—150°; auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, die sich ohne Rückstand verflüchtigt und dabei einen angenehmen, eukalyptusähnlichen Geruch zeigt.

Die erwähnten Beobachtungen veranlaßten uns, der Bromierung des Paraisobutyraldehyds und dem chemischen Verhalten der eben beschriebenen Substanz einige weitere Versuche zu widmen, über deren Ergebnis im folgenden kurz berichtet werden soll.

Zunächst stellten wir die für ihre Entstehung günstigen Bedingungen fest.

Während es bisher üblich war, die Paraldehyde als solche zur Bromierung zu bringen, hatten wir uns an inzwischen durchgeführten Versuchen mit Önanthol überzeugt, daß die immerhin zeitraubende Reindarstellung des Paraldehyds ohne Schaden umgangen werden kann; der im Reaktionsgefäß unter Kühlung gerührte monomere Aldehyd wird durch einige Tropfen Brom, bzw. den daraus gebildeten Bromwasserstoff unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in einigen Minuten vollständig in Paraldehyd übergeführt; nach dem Wiederabkühlen unter 0° ist er zur weiteren Bromierung bereit. In derselben Art wandten wir auch bei den in der Folge beschriebenen Bromierungen stets nur mehr den monomeren Isobutyraldehyd an, ohne daß sich daraus irgendwelche Schwierigkeiten ergaben. Als Reaktionsgefäß diente die von uns verbesserte[7] und bereits wiederholt bewährte Apparatur nach Freundler und Ledru[8].

[6] Monatsh. Chem. *52*, l. c., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, l. c.
[7] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 935.
[8] Bull. soc. chim. (4) *1*, S. 71.

Versuch I. Vorsichtige Bromierung bei tiefer Temperatur.

144 *g* Isobutyraldehyd vom Kp. 60—65° (2 Mol) wurden zunächst im Reaktionsgefäß unter 0° abgekühlt, dann unter Rühren etwa 10—20 Tropfen Brom zugetropft; das Thermometer stieg zunächst rasch an, fiel dann allmählich wieder und der ganze Inhalt erstarrte infolge des Überganges in den Paraldehyd. Nachdem die Temperatur wieder auf —10° gesunken war, wurden unter steter Rührung (im Verlauf von ca. 20 Stunden) 320 *g* Brom (4 Grammatome) eingetragen, wobei die Temperatur beträchtlich unter 0° gehalten wurde. Nachdem das letzte Brom eingetragen war, wurde noch ungefähr 1 Stunde gerührt, dann unter fortgesetzter Rührung und Kühlung in einem Guß 400 cm^3 Alkohol zugefügt. Nach weiterem einstündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch, das aus zwei klaren Schichten (die obere braun, die untere hellgelb) bestand, aufgearbeitet, d. h. in Wasser eingegossen, mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung bis zum Verschwinden der braunen Farbe und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde im Vakuum destilliert.

Nach wiederholter Destillation bei 10 *mm* wurden schließlich erhalten:

43 *g* Bromisobutyraldehyd (Vorlauf).

115 *g* Bromisobutyraldehyddiäthylazetal.

146 *g* einer Fraktion von Kp. 120—133°.

Ein unerheblicher Destillationsrückstand, der in wenig Äther aufgenommen, neuerlich mit Soda und Wasser gewaschen wurde. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl (8 *g*), aus dem nach Impfen mit einigen Kristallen eine geringe Menge der früher erwähnten, hochbromierten Substanz auskristallisierte.

Die Fraktion 120—133° wurde neuerlich im Vakuum destilliert; 45 *g* davon gingen zwischen 127 und 129° über; farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Bromaldehyd; $Kp_{10} = 128{\cdot}5°$.

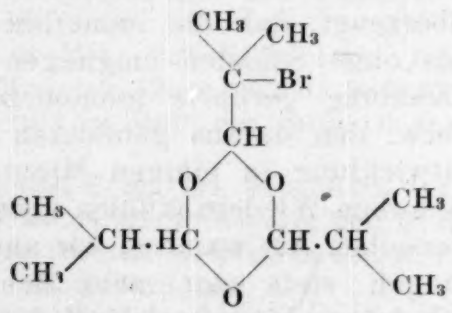
Halogenbestimmung:

0·2331 *g* Substanz gaben 0·1481 *g* AgBr.

Ber. für $C_{12}H_{23}O_3Br$: Br 27·1%.

Gef.: Br 27·04%.

Nach dem gefundenen Halogengehalt und Siedepunkt handelt es sich offenbar um einen Monobromparaisobutyraldehyd, dem nach Art der gemischten Paraldehyde die Formel



zukommt. Stepanow und Mitarbeiter fanden zuerst beim Azetaldehyd, daß die Bromierung zum Tribromparaldehyd nicht in einem Zuge verläuft und konnten den Dibromparazetaldehyd isolieren. Die Darstellung desselben, sowie seine Depolymerisation in ein Molekül Azetaldehyd und zwei Moleküle Bromaldehyd

verläuft nach den genannten Autoren so glatt, daß sie darin den besten Weg zur Darstellung des letzteren sahen.

Auch wir unternahmen mit der Substanz vom $Kp_{10} = 127—129°$ einen analogen Depolymerisationsversuch[9]. Beim Erhitzen im Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler auf 160° (Ölbadtemperatur) beobachtet man bald ein langsames Sieden des Kolbeninhaltes und eine aus dem Kühler rückfließende farblose Flüssigkeit. Ohne die Apparatur zu öffnen wurde sie nunmehr so eingestellt, daß in ein kleines Kölbchen abdestilliert werden konnte. Bei 60—70° geht eine farblose Flüssigkeit vom Geruch des Isobutyraldehyds über, dann bei allmählich steigender Temperatur ein immer mehr gefärbtes Destillat. Im Kolben verblieb ein brauner, dickflüssiger Rückstand. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Fraktion vom Siedepunkt des Isobutyraldehyds wurde getrennt aufgefangen, unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure polymerisiert und der gebildete Paraisobutyraldehyd durch seinen Schmelzpunkt (gefunden 76·5°) und das charakteristische Aussehen unter dem Mikroskop identifiziert. Reiner Bromisobutyraldehyd konnte nicht isoliert werden. Es gingen bis ca. 200° stark nach Bromaldehyd riechende, teils gefärbte Destillate über und verblieb auch hier wieder ein öliger Rückstand. Es war also bereits vor der erneuten Destillation wieder teilweise Polymerisation eingetreten, ähnlich wie auch Stepanow eine rasche Wiederpolymerisation des auf analoge Weise erhaltenen Bromazetaldehyds feststellen konnte, insbesondere dann, wenn er aus einem Polymeren mit höherem Zersetzungspunkt dargestellt wird, so daß durch teilweise Bromwasserstoffabspaltung dieser in das Destillat gelangt.

Versuch II. Bromierung bei etwas höherer Temperatur. 72 *g* Isobutyraldehyd (1 Mol) wurden in der bei Versuch I geschilderten Weise polymerisiert und mit 160 *g* Brom allmählich versetzt. Das Tempo des Zutropfens wurde jedoch so geregelt, daß sich die Temperatur im Reaktionsgefäß bis auf etwa 30° C erhöb und trotz äußerer Kühlung so verblieb. (Dauer des Eintragens ungefähr 2 Stunden.) Nach Zufügen des Alkohols war eine Trennung in zwei Schichten nicht zu beobachten. Dagegen schied sich bei Zimmertemperatur eine beträchtliche Menge von fast rein weißen Kristallen ab, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden; Ausbeute ca. 90 *g*. Bei der Destillation der flüssigen Bromierungsprodukte fanden sich wenig Bromaldehyd, Bromazetal und geringe Mengen des bei Versuch I beschriebenen Monobromparaldehyds.

Versuch III wurde mit 144 *g* (2 Mol) Isobutyraldehyd und 320 *g* Brom wie Versuch II durchgeführt, jedoch die Temperatur auf ungefähr 70° gehalten. Ausbeute an kristallisiertem Produkt 130 *g*.

Aus diesen Versuchen läßt sich zusammenfassend bemerken, daß das kristallisierte Produkt vom F. P. 82·5° dann nicht entsteht, wenn bei der Bromierung die Temperatur ununterbrochen beträchtlich unter 0° gehalten wird. Wie das Entstehen des Monobromparaisobutyraldehyds erkennen läßt[10], geht die Bromierung bei diesen Temperaturen in der in Versuch I eingehaltenen Zeit nicht vollständig vor sich, so daß auch minder bromierte Pro-

[9] Vergleiche die von A. Franke, l. c., durchgeführte Depolymerisation des Tribromparaisobutyraldehyds, wo auch die von uns verwendete Apparatur beschrieben wird.

[10] Vgl. Stepanow und Mitarbeiter, l. c.

dukte sich finden. Bromiert man bei Temperaturen, die beträchtlich über 0° liegen, so erhält man die beste Ausbeute an der besprochenen hochbromierten Substanz; daneben fanden sich nur Bromaldehyd und Bromazetal, Substanzen mit teilweise unbromiertem Molekül höchstens in untergeordneter Menge.

Trotzdem dürfte jedoch der Schluß, daß es sich dabei einfach um eine weitergehende Bromierung des Isobutyraldehydmoleküls handle, unberechtigt sein. Es ist bekannt, daß direkte Substitution durch Halogenatome bisher nur in *a*-Stellung beobachtet wurde. Gerade in dieser ist beim Isobutyraldehyd infolge des tertiären *a*-C-Atoms eine mehrfache Substitution unmöglich und es konnten derartige Produkte auch bei der Einwirkung überschüssigen Broms bei diesem Aldehyd nicht gefunden werden.

Wir möchten zunächst eine Reihe experimentell gefundener Daten über das Verhalten des kristallisierten, hochbromierten Produktes anführen, bevor wir auf Grund derselben einen Hinweis auf seine vermutliche Konstitution geben. Die analytischen und physikalischen Daten wurden im wesentlichen nach der bereits vorliegenden Arbeit[11] in der Einleitung skizziert.

Das durch Waschen mit Alkohol gereinigte Produkt ist chemisch in vielen Beziehungen von einer bemerkenswerten Beständigkeit. Es ist mit Wasserdämpfen leicht und unzersetzt flüchtig. In Eisessig und Essigsäureanhydrid löst es sich spielend und wird aus diesen Lösungen selbst nach vorangegangenem Kochen durch Wasser unverändert ausgefällt. Von konzentrierter kalter Salpetersäure wird es nicht merklich angegriffen, erst allmählich beim Erwärmen; desgleichen ist konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte gänzlich ohne Einwirkung und erst beim Schmelzpunkt der Substanz trat SO_2-Geruch, jedoch keine Schwärzung auf. Von saurer 0·1 n. Kaliumpermanganatlösung oder starker wässeriger Lauge wurde es beim Kochen in der Eprouvette nicht merklich angegriffen; bei längerem Kochen mit stark alkalischer 0·1 n. Kaliumpermanganatlösung wurde schwache Braunsteinabscheidung bemerkt. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert. Beim Versuch, ein Paranitrophenylhydrazon herzustellen, erhielten wir die unveränderte Substanz zurück.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß die besprochene Substanz eine Reihe dieser Eigenschaften und die in vieler Beziehung überraschende Beständigkeit gegen chemische Agentien mit dem von Freundler und Ledru zuerst als Tetrabrombutyraldehyd[12] beschriebenen Körper teilt, der bei der Bromierung von Azetaldehyd als Nebenprodukt entsteht, ja sogar als Hauptprodukt (ca. 80%), wenn bei Temperaturen über 0° bromiert wird.

---

[11] R. Dworzak und J. Pierri, l. c.

[12] $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr_2 \cdot CHO$ siehe Compt. rend. *140*, S. 1693 ff.

Der von Freundler und Ledru zur Bildung des Tetrabrombutyraldehyds angenommene Reaktionsverlauf

$$CH_2Br.CHO + H_2CBr.CHO \rightarrow CH_2Br.CH = CBr.CHO + H_2O$$
$$CH_2Br.CH = CBr.CHO + Br_2 \rightarrow CH_2Br.CHBr.CBr_2.CHO$$

kann in unserem Falle nicht zur Erklärung herangezogen werden, wenn man nicht von der bisher stets beobachteten Gesetzmäßigkeit absieht, daß Aldolkondensation und Krotonisation nur an den Wasserstoffatomen des α-C-Atoms stattfinden [13].

Auch darin zeigt unser hochbromiertes Produkt Ähnlichkeit mit dem Tetrabrombutyraldehyd, daß die üblichen Aldehydreaktionen fehlen, ebenso im Verhalten gegen Alkohol. Obwohl sich unsere Substanz — sofern sie säurefrei ist — bei vorsichtigem und kurzem Erwärmen aus Alkohol umkristallisieren läßt, zersetzt sie sich bei Fehlen dieser Bedingungen beim Erhitzen mit Alkohol in kürzester Zeit völlig. Es tritt der nicht zu verkennende Geruch des Bromaldehyds auf, außerdem konnten wir die Bildung von Bromäthyl nachweisen [14].

Einen weiteren Weg des Abbaues fanden wir beim Kochen mit einem großen Überschuß Wasser und ganz schwach alkalischen Agentien, wie Kaliumazetat, Natriumbikarbonat, letzteres besonders bei gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd. Nach ungefähr vierstündigem Erhitzen resultierte in allen Fällen eine vollkommen klare Lösung, die farblos oder fast farblos war. Wie die Halogenbestimmungen ergaben, fand sich nach dem Kochen das gesamte Brom in ionisiertem Zustand in der Flüssigkeit. Durch erschöpfendes Ausäthern der mit Natriumsulfat gesättigten Lösungen im Schacherlapparat wurden ätherische Extrakte gewonnen, die nach dem Verdunsten des Äthers ein schwach gelb gefärbtes Öl hinterließen, das den charakteristischen Geruch des Oxyaldehyds zeigte, Fehlingsche Lösung reduzierte und mit Paranitrophenylhydrazin ein gelbes Hydrazon lieferte, das dieselbe unscharfe Zersetzungstemperatur (153—159°) zeigte, wie das zu Vergleichszwecken hergestellte Paranitrophenylhydrazon des α-Oxyisobutyraldehyds.

α-Oxyisobutyraldehyd. Nach den Angaben von A. Franke[15] wurden aus Bromaldehyd bzw. Bromazetal wässerige Lösungen von α-Oxyisobutyraldehyd hergestellt, die nach dem Sättigen mit Natriumsulfat im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert wurden. Das nach Abdunsten des Äthers hinterbliebene Öl wurde der Destillation im Vakuum und Stickstoffatmosphäre unterworfen. Nach Abtrennen des noch etwas Wasser enthaltenden Vorlaufes ging der reine Oxyaldehyd unter 13 *mm* zur Gänze zwischen 117 und 119° als farbloses, dickes Öl über, das nach wenigen Stunden zu kristallisieren begann und in einigen Tagen vollkommen zu schneeweißen Kristallen erstarrt war.

---

[13] Vgl. die zusammenfassende Abhandlung von Lieben, Monatsh. Chem. **22**, 1901, S. 289, 291, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *110*, 1901, S. 289, 291.

[14] Freundler beobachtete beim wenige Minuten dauernden Kochen von Tetrabrombutyraldehyd mit Alkohol völlige Zersetzung. Gefunden wurden Bromäthyl, Bromessigester, Bromaldehyd und Bromazetal.

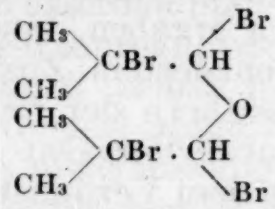
[15] Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 213, 1122, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *109*, 1900, S. 213, 1122; vgl. Monatsh. Chem. *52*, l. c., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, l. c.

p-Nitrophenylhydrazon: Die Lösung des Oxyaldehyds in 50%iger Essigsäure wurde mit einer Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in 50%iger Essigsäure versetzt und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Hydrazon wurde wiederholt aus ca. 50%igem Alkohol umkristallisiert, bis sich die Zersetzungstemperatur (153—159°) nicht mehr änderte.

In ähnlicher Weise bewirkt auch ein relativ kurzes Kochen mit überschüssiger ca. 10%iger alkoholischer Lauge einen tiefgreifenden Abbau ohne Verharzung o. dgl. Das Brom scheidet sich in Form von Kaliumbromid ab. Die organische Substanz scheint sich nach unseren vorläufigen Versuchen in Form derselben Produkte[16], welche die Cannizzaro-Reaktion des Oxyisobutyraldehyds liefert, vorzufinden.

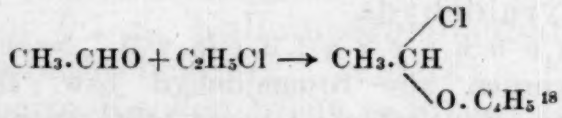
Zusammenfassend können wir feststellen, daß die Substanz in den meisten Fällen eine außerordentliche chemische Beständigkeit und der darin enthaltene Sauerstoff keine charakteristischen Reaktionen zeigt, was auf eine äther- oder oxydartige Bindung desselben schließen läßt. In jenen Reaktionen, die eine Zersetzung der Substanz bei gelinder Einwirkung gestatten, wurden Bromisobutyraldehyd, bzw. Derivate, die sich von ihm in einfacher Weise herleiten (Oxyaldehyd usw.), erhalten[17].

Diesen Tatsachen, sowie den Entstehungsbedingungen des besprochenen Produktes scheint uns nachstehende Formel eines symmetrischen $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$-Tetrabrom-diisobutyläthers

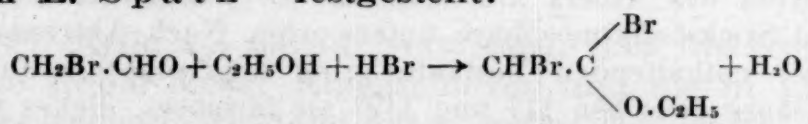


am besten gerecht zu werden, für die wir schließlich noch folgende Gründe anführen wollen.

Sättigt man — abweichend von den Bedingungen der Azetaldarstellung — ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure, so entstehen asymmetrisch halogenierte Äther, z. B.:



Der analoge Reaktionsverlauf an einem gebromten Aldehyd wurde von E. Späth[19] festgestellt:



---

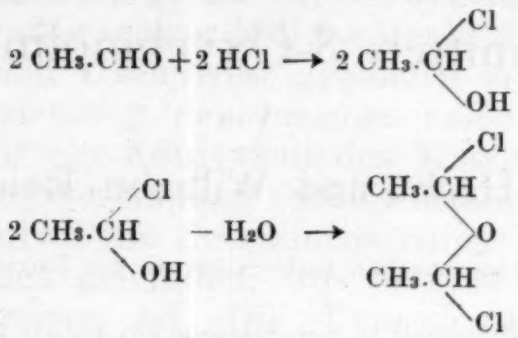
[16] as.-Dimethyläthylenglykol und α-Oxyisobuttersäure; vgl. Franke, Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 1127, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *109*, 1900, S. 1127.

[17] Das auch von Freundler bei der Zersetzung des Tetrabrombutyraldehydes gefundene Bromäthyl dürfte durch Einwirkung des unter den Versuchsbedingungen sich leicht abspaltenden Bromwasserstoffes aus dem Äthylalkohol entstehen.

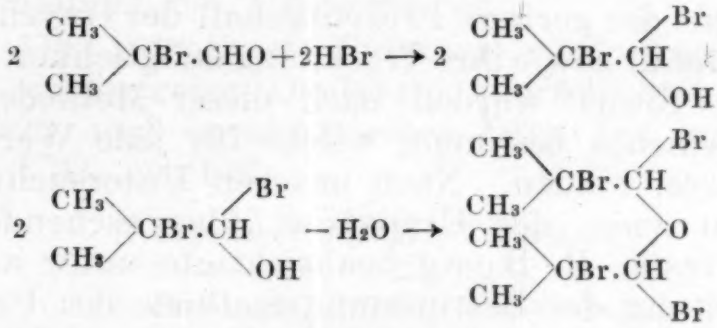
[18] Wurtz, Frapolli, Liebigs Ann. *108*, S. 226; Schiff, Z. f. Chemie 1870, S. 74; Bachmann, Liebigs Ann. *218*, S. 33; Geuther, Rübencamp, Liebigs Ann. *225*, S. 269 Anm.; Claus, Trainer, Ber. D. ch. G. *19*, S. 3004.

[19] Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 324, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, S. 324.

Zu symmetrisch halogenierten Äthern führt die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Aldehyde allein; von Lieben[20] wird folgende Umwandlung beschrieben:



Da bei Eintritt jedes Bromatoms in ein Aldehydmolekül in unserem Falle ein Molekül Bromwasserstoffsäure gebildet wird, ist das rohe Reaktionsgemisch mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, die nach den Versuchsergebnissen nur bei tiefen Temperaturen ohne Einwirkung auf die gebromten Aldehyde bleibt. Läßt man die Temperatur ansteigen, so tritt die oben für unhalogenierte Aldehyde beschriebene Reaktion ein:



und erklärt so zwanglos die Entstehung eines Körpers von der von uns auch nach seinem chemischen Verhalten angenommenen Konstitution. Mit seiner Bruttoformel $C_8H_{14}OBr_4$ steht nunmehr auch das seinerzeit gefundene Molekulargewicht 389 bzw. 403 in besserer Übereinstimmung (berechnet 445·8). Die Zahlen der Elementaranalyse lassen sich ebenfalls noch in Einklang bringen:

Ber.: C 21·53, H 3·17, Br 71·71%.
Gef.: C 21·87, H 2·93, Br 72·80%,

so daß wir wohl die Konstitution dieses aus Isobutyraldehyd entstehenden hochbromierten Produktes mit großer Wahrscheinlichkeit nach unserer Formel annehmen dürfen[21].

---

[20] Lieben, Liebigs Ann. *106*, S. 336; Geuther, Cartmell, Liebigs Ann. *112*, S. 13; Kessel, Liebigs Ann. *175*, S. 44; Hanriot, Ann. chim. (5) *25*, S. 220; Geuther, Laatsch, Liebigs Ann. *218*, S. 13.

[21] Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von der inzwischen erschienenen Abhandlung von Harold Hibbert, St. Z. Perry und K. A. Taylor (Journ. Amer. Chem. Soc. *51*, 1929, S. 1551, referiert im Chem. Centr. vom 17. Juli 1929). Diese Autoren kommen für den Freundlerschen Tetrabrombutyraldehyd zu einer analogen Konstitution eines α, α', β, β'-Tetrabromdiäthyläthers. Wir erblicken darin einen neuerlichen Beweis für unsere Annahme, daß bei Bromierungen bei höherer Temperatur die Bildung halogenierter Äther in den Vordergrund tritt.

Über die Bestimmung von Uran und Thorium mittels 8-Oxychinolins

Von

Friedrich Hecht und Wilhelm Reich-Rohrwig

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Auf der Suche nach einer quantitativen Mikrobestimmung und Trennung von Uran und Thorium[1] fanden wir in der Literatur die schönen Arbeiten von R. Berg[2] sowie Fr. L. Hahn und K. Vieweg[3] und Fr. L. Hahn und E. Hartleb[4] über die Bestimmung zahlreicher Metalle als innere Komplexsalze des 8-Oxychinolins. Besonders vorteilhaft für eine Mikrobestimmung erschienen uns der geringe Prozentgehalt der Oxychinolinverbindungen an Metall sowie ihre Trocknungsmöglichkeit bei niedriger Temperatur. Bisher wurden nach dieser Methode nur 2- und 3-wertige Elemente bestimmt, welche für jede Wertigkeit einen Oxychinolinrest binden. Nach unseren Untersuchungen bindet das Thorium vier, der Uranylrest überraschenderweise drei Oxychinolinreste. R. Berg beabsichtigte unter anderem auch die Ausarbeitung der Bestimmungsmethode des Urans; da seit dem Jahre 1927 keine diesbezügliche Veröffentlichung R. Bergs erfolgte und für uns ein weiterer Aufschub nicht möglich war, arbeiteten wir nicht nur die Bestimmungsmethode des Thoriums, sondern auch die des Urans selbständig aus[4a]. Bevor wir an die mikrochemische Auswertung gingen, suchten wir erst die Makromethode auszubilden.

Im Hinblick auf die beabsichtigte Trennung unterrichteten wir uns zunächst über die Fällungsbedingungen, Löslichkeitsverhältnisse und Bestimmungsmöglichkeiten der beiden Metalloxine. Die bisherigen Ergebnisse sind in der vorliegenden Arbeit behandelt.

---

[1] Die Ausarbeitung einer solchen schien uns wünschenswert im Hinblick auf die geplante Analyse kleiner Thorianitkristalle.

[2] R. Berg, J. prakt. Chem. *115*, 1927, S. 178; Z. anal. Chem. *70*, 1927, S. 341; Z. anal. Chem. *71*, 1927, S. 23, 171, 321, 369; Pharm. Ztg. *71*, 1926, S. 1542.

[3] Fr. L. Hahn und K. Vieweg, Z. anal. Chem. *71*, 1927, S. 122.

[4] Fr. L. Hahn und E. Hartleb, Z. anal. Chem. *71*, 1927, S. 225.

[4a] Wir verdanken Herrn Dozent Ing. Dr. R. Berg auf ein diesbezügliches Schreiben unserseits hin die freundliche Mitteilung, daß er in der Zwischenzeit bereits mit der Ausarbeitung der Bestimmungsmethode des Urans beschäftigt war, nachdem er diese infolge anderer Arbeiten zurückstellen mußte, und seine diesbezüglichen Arbeiten in der nächsten Zeit abzuschließen gedachte; wir möchten im folgenden seiner Veröffentlichung in keiner Weise vorgreifen und lediglich unsere Untersuchungsergebnisse mitteilen.

A. Bestimmung des Urans[5].

Lösliche Uranylsalze geben mit 8-Oxychinolin in annähernd neutralem Medium eine schwer lösliche Verbindung, die drei Mole Oxychinolin an einen Uranylrest gebunden enthält, abweichend von der Zusammensetzung der meisten anderen Metalloxinverbindungen[6], die auf ein Äquivalent des Metalles ein Mol Oxin enthalten. Die Uranylverbindung enthält demnach ein drittes Mol Oxin über die äquivalente Zusammensetzung hinaus scheinbar durch Nebenvalenzen gebunden, was unseres Wissens die erste derartige Beobachtung ist. Die Uranyloxinverbindung, der wir demnach folgende Formel zuschreiben: $UO_2(C_9H_6NO)_2 . C_9H_7NO$ ist eine je nach der Größe der Kristalle mehr oder weniger tiefrote Substanz; sie enthält kein Kristallwasser, ist nicht hygroskopisch und weist große Beständigkeit selbst bei Temperaturen bis gegen 200° auf.

Die Analyse der Uranyloxinverbindung ergibt folgende Werte:

a) Bestimmung des Urangehaltes:

Die bei 110° getrocknete Substanz wird eingewogen, mit wasserfreier, sublimierter Oxalsäure überschichtet, dann vorsichtig verascht und im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz des U_3O_8 geglüht.

1. Einwaage: 0·2363 *g* Uranyloxin,
   Auswaage: 0·0942 *g* U_3O_8;
2. Einwaage: 0·2749 *g* Uranyloxin,
   Auswaage: 0·1096 *g* U_3O_8,

woraus sich der Urangehalt mit 1. 33·81%, 2. 33·81% U ergibt, gegen einen nach obiger Formel berechneten Gehalt von 33·86% U.

b) Bestimmung des Oxingehaltes:

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde eingewogen, in Salzsäure 1 : 4 gelöst und durch Titration mit *n*/10 Bromid-Bromatlösung nach R. Berg der Oxingehalt bestimmt.

1. 0·3642 *g* Uranyloxin verbrauchen 62·41 cm^3 *n*/10 Br-Lösung;
2. 0·4714 *g* „ „ 80·30 cm^3 „ „

woraus sich der Gehalt von 1. 61·86% und 2. 61·49% statt des für $(C_9H_6NO)_2 . C_9H_7NO$ berechneten Gehaltes von 61·59% ergibt.

Die Bestimmung des Uranyloxins kann in gleicher Weise wie bei den anderen Metalloxinverbindungen auf dreierlei Art erfolgen: 1. durch Wägung des bei 105—110° getrockneten Niederschlages; 2. durch bromometrische Bestimmung des Oxingehaltes (woraus der Gehalt an Uran errechnet werden kann)[7]; 3. durch Verglühen des Uranyloxins mit wasserfreier Oxalsäure und Wägen des geglühten U_3O_8.

---

[5] Bearbeitet von W. Reich-Rohrwig.

[6] Wir machen uns im folgenden die von Fr. L. Hahn und K. Vieweg (l. c.) eingeführte, abgekürzte Bezeichnungsweise des 8-Oxychinolins als „Oxin" zu eigen.

[7] R. Berg (l. c.).

Wie R. Berg erwähnt, ist das Uranyloxin außer in neutraler auch in essigsaurer wie auch ammoniakalischer Lösung sehr schwer löslich. Da eine Fällung in tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung wegen der durch den Weinsäuregehalt bedingten Löslichkeit der Verbindung nicht in Frage kam — dieses Verhalten des Urans ist dem des Thoriums analog — verlegten wir uns sofort auf die Ausarbeitung der Bestimmung des Urans in essigsaurer Lösung. Als Reagens konnten wir hiebei nur eine Oxinazetatlösung verwenden, da alkoholische, wie auch azetonische Oxinlösungen infolge ihres Alkohol-, bzw. Azetongehaltes die Löslichkeit der Uranyloxinverbindung merklich erhöhen. Die 2%ige Oxinazetatlösung konnten wir auf wesentlich einfacherem Wege als R. Berg in folgender Weise darstellen: Eine beliebige Menge 8-Oxychinolin (Kahlbaum) wird in ein Kölbchen eingewogen und die der Einwaage von Oxin in Grammen entsprechende Anzahl cm^3 Eisessig zugesetzt, auf kleiner Flamme bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt (dabei löst sich das Oxin zu einer klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit) und die derartig erhaltene Lösung in heißes Wasser (auf 3 *g* Oxin 100 cm^3 Wasser) in feinem Strahl unter Umrühren eingegossen. Nachdem man nach dem Erkalten vom unverändert gebliebenen Oxin abfiltriert hat, erhält man eine ungefähr 2% Oxin, 3% Essigsäure enthaltende Flüssigkeit, die wir bei den folgenden Versuchen als Reagens verwendeten.

Da zu den einzelnen Fällungs- und Bestimmungsversuchen Uranylsalzlösungen genau bestimmten Gehaltes erforderlich waren, so verwendeten wir gemessene Mengen einer genau gestellten Uranylnitratlösung (der Gehalt wurde durch Fällen als Ammonuranat und Verglühen desselben und außerdem durch direktes Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes zu U_3O_8 bestimmt).

Nachdem einige Fällungs- und Bestimmungsversuche des Urans in essigsaurer Lösung ergeben hatten, daß die Schwerlöslichkeit des Uranyloxins bei Essigsäurekonzentrationen zwischen 1 und 10% vom Überschuß an Oxin abhängt, unternahmen wir die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche, die nach der weiter unten eingehend beschriebenen Methode ausgeführt und bis auf die durch eine Anmerkung bezeichneten Versuche als Uranyloxin zur Wägung gebracht wurden.

Bei jeder Einzelbestimmung waren $0{\cdot}1239_6$ *g* Uran angewendet; gefunden wurden *g* Uran:

Tabelle 1.

Oxinmenge[8]	Essigsäuregehalt in Volumprozent			
	1%	2%	5%	10%
2	$0{\cdot}1236_4$	$0{\cdot}1235_8$	0·1154	fast kein Niederschlag
4	$0{\cdot}1239_6$[9]	$0{\cdot}1239_6$[9]	$0{\cdot}1233_4$	0·1143
6	—	—	$0{\cdot}1239_0$[9]	0·1233

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß bei größeren Mengen freier Essigsäure die Vollständigkeit der Fällung nur

[8] Die in dieser Kolonne stehenden Zahlen bedeuten das angewendete Vielfache der zur Fällung theoretisch erforderlichen Oxinmenge.

[9] Diese Werte wurden durch Verglühen des Uranyloxins als U_3O_8 bestimmt, nachdem infolge des großen Überschusses an Fällungsmittel dasselbe auskristallisiert war und man dieses durch Waschen mit heißem Wasser nicht mehr vollständig entfernen konnte.

durch einen verhältnismäßig großen Überschuß zu erreichen ist; wendet man jedoch bei der Bestimmung des Urans mit Oxin Lösungen mit 1—2% freier Essigsäure an, so genügt die doppelte erforderliche Menge vollauf, um eine vollständige Fällung zu erreichen.

Das in der Kälte gefällte Uranyloxin ist ein voluminöser Niederschlag, der sich im Gegensatz zum Aluminiumoxin auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad nicht in die feinkörnige Form umwandelt; wir fanden, daß durch Zugießen der Oxinlösung zur heißen Uranyllösung eine körnige, gut filtrierbare Fällungsform erreichbar ist.

Am günstigsten ist es, in Siedehitze [10] durch tropfenweisen Zusatz der überschüssigen Oxinazetatlösung zu fällen, nach dem Auftreten der ersten, beim Umrühren beständigen Trübung einige Minuten ohne weiteren Oxinzusatz zu erwärmen, bis tief dunkelrote, schwere Kristalle sich abgeschieden haben, und dann erst die tropfenweise Fällung fortzusetzen; ist bei neuerlicher Zugabe von Oxin keine Vermehrung der Niederschlagsmenge wahrzunehmen, so kann das restliche, überschüssige Oxin in dünnem Strahl zugesetzt werden. Verwendet man eine schwach mineralsaure Lösung eines Uranylsalzes für die Analyse, so ist zum Abstumpfen derselben ein Zusatz von Ammonazetat (etwa 5 g) erforderlich. (Natriumazetat gibt mit Uranylsalzen das in essigsaurer Lösung schwer lösliche Natriumuranylazetat, welches sich nur langsam in Uranyloxin umwandelt und deshalb Fehler bei der Wägung bedingt.) Man läßt das in der Hitze gefällte Uranyloxin noch einige Zeit auf dem Wasserbade stehen und filtriert erst nach dem Erkalten. Als Waschflüssigkeit verwendet man am besten heißes Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Oxins (Nachweis des Oxins im Filtrat mit Ferrichlorid) und nachher noch mehrmals mit kaltem Wasser; das Auswaschen mit 0·12%iger Essigsäure ist nicht zulässig, da dieselbe, wenn kein überschüssiges Oxin im Niederschlag mehr vorhanden, stark lösende Wirkung aufweist. Die Trocknung des Niederschlages erfolgt am besten bei 105—110°, doch bleibt das derartig getrocknete Uranyloxin auch bei Temperaturen bis 170° ziemlich gewichtskonstant. Als Faktor zur Berechnung des Urangehaltes der vorhergehenden, wie auch der folgenden Analysen verwendeten wir den aus der oben gegebenen Formel des Uranyloxins errechneten und dieser beträgt $0{\cdot}3386_4$, bei bromometrischer Titration entspricht 1 cm^3 $n/10$ Bromlösung $0{\cdot}00198_5$ g Uran.

Um im Filtrat einer Uranoxinfällung eventuell noch geringe Mengen Uran qualitativ nachweisen zu können (der Nachweis mit Kaliumferrozyanid ist bei Anwesenheit größerer Mengen Oxin unmöglich), empfehlen wir, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure stark anzusäuern und das in der Lösung vorhandene Uranylsalz durch Zusatz von etwas reinem Zink zu Uranosalz zu reduzieren, welches man am besten durch Zusatz von Natriumsub-

[10] Wir konnten bei einer versuchsweise ausgeführten Wasserdampfdestillation des Uranyloxins die Abwesenheit von Uran im Destillat feststellen.

phosphat $Na_2H_2P_2O_6$ als grünlichgraues, voluminöses, in salzsaurer Lösung unlösliches Uranosubphosphat ausfällt[11]; dieser Nachweis ist recht empfindlich, da noch Bruchteile eines Milligrammes Uran sich auf diese Art in der Eprouvette sicher nachweisen lassen.

In folgender Tabelle führen wir die Werte einiger nach obigen Angaben durchgeführten Uranbestimmungen an, bei denen der Urangehalt durch Wägen des Uranyloxinniederschlages erfolgte, wobei die Prüfung der richtigen Zusammensetzung in den meisten Fällen entweder auf gravimetrischem Wege, durch Verglühen mit Oxalsäure, oder durch bromometrische Titration nach den Angaben R. Bergs erfolgte.

Tabelle 2.

Nr.	Volum-% Essigsäure	Angewandte Uranmenge in *g*	Gravimetrisch gefundene Uranwerte durch Wägen als U-Oxin	Gravimetrisch gefundene Uranwerte durch Wägen als U_3O_8	Bromometrisch gefundene U-Menge in *g*
1	1	0·3099	0·3105	—	0·3075
2	1·5	0·3099	0·3091	—	0·3116
3[12]	1	$0·1239_6$	$0·1236_4$	—	0·1233
4	1	$0·1239_6$	$0·1237_4$	—	0·1225
5[12]	2	$0·1239_6$	$0·1235_8$	—	—
6	3	$0·1239_6$	$0·1240_5$	0·1238	—
7	4	$0·1239_6$	$0·1231_6$	—	—
8	5	$0·1239_6$	$0·1229_6$	0·1228	—
9[12]	5	$0·1239_6$	$0·1233_4$	—	$0·1239_6$
10[12]	10	$0·1239_6$	0·1233	—	—
11	1	$0·0619_8$	0·0618	—	0·0617
12	1·5	$0·0247_6$	$0·0247_6$	—	0·0247

Aus den Werten vorstehender Tabelle ergibt sich zusammenfassend, daß die Bestimmung des Urans durch Wägung des Uranyloxins mit befriedigender Genauigkeit selbst bei kleinen Mengen erfolgt. Außerdem hat man die Möglichkeit, durch Überführen der Auswaage in U_3O_8, bzw. durch bromometrische Titration die Zusammensetzung des Niederschlages zu überprüfen.

Da die zwei letzten Versuche der vorstehenden Tabelle zeigten, daß die Fällung des Urans mit Oxin bei kleinen Mengen ebenso vorzügliche Resultate liefert wie bei größeren, schien uns die Verwendung der soeben beschriebenen Wägungsmethode des Urans als $UO_2(C_9H_6NO)_2 . C_9H_7NO$ zu einer quantitativen gravimetrischen Mikrobestimmung besonders geeignet, und wir möchten im folgenden kurz über die Durchführung dieser Bestimmung berichten.

Um eine genau bekannte Uranmenge für die Einzelanalyse zur Verfügung zu haben, verdünnten wir die, wie oben erwähnt, gestellte Uranyl-

[11] Siehe E. Körner und F. Hecht, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 440, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 440; dieselben ebenda *49*, 1928, S. 466, bzw. *137*, 1928, S. 466; ferner F. Hecht, Z. anal. Chem. *75*, 1928, S. 29.

[12] Diese Werte sind der Tabelle 1 entnommen.

nitratlösung genau in Meßgefäßen im Verhältnis 1 : 20[13], wobei wir gleichzeitig die Lösung auf einen Salpetersäuregehalt von 1% brachten.

Je 5 cm^3 der derartig verdünnten Lösung wurden in einen Jenaer Mikrofilterbecher[14], der vorher bei 105° 10 Minuten hindurch getrocknet und nach dem Erkalten gewogen worden war, eingemessen, im Trockenschranke durch Übersaugen von staubfreier Luft bei 80° auf etwa 3 cm^3 eingedampft, mit 2—3 Tropfen einer gesättigten Ammonazetatlösung versetzt und in der Hitze durch tropfenweisen Zusatz der überschüssig angewendeten Oxinazetatlösung unter Umschwenken gefällt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgesaugt, dreimal mit wenig heißem Wasser gewaschen, dann einmal mit kaltem, bei 105° unter Übersaugen von staubfreier Luft 10 Minuten lang getrocknet und nach halbstündigem Stehen an der Waage zur Wägung gebracht. Zwei derartig durchgeführte Mikrobestimmungen ergaben folgende Werte:

Auswaage: 1. 9·114 *mg* Uranyloxin
2. 9·124 *mg* „ „

woraus sich der Urangehalt von 1. 3·086 *mg*, 2. 3·090 *mg* statt des berechneten Wertes von 3·099 *mg* Uran ergibt.

Um auch die Brauchbarkeit bei der Bestimmung besonders kleiner Mengen Uran, für die sich die Oxinfällung infolge ihrer ausgezeichneten Konstanz bei der Wägung ganz besonders eignet, zu zeigen, wurden zwei weitere Bestimmungen durchgeführt, wobei die vorher beschriebene, im Verhältnis 1 : 20 verdünnte Uranlösung neuerlich im Verhältnis 1 : 5 verdünnt und zu jeder Analyse von letzterer je 5 cm^3 verwendet wurden.

Die erhaltenen Werte sind folgende:

Auswaage: 1. 1·842 *mg* Uranyloxin;
2. 1·855 *mg* „ „

woraus sich der Urangehalt von 1. 0·624 *mg*, 2. 0·628 *mg* Uran statt des in der Einzelbestimmung zu erwartenden Gehaltes von 0·620 *mg* Uran berechnet.

B. Bestimmung des Thoriums[15].

Das Thoriumoxin existiert in verschiedenen Formen: einer wasserhaltigen, orange- bis hellroten, sowie einer wasserfreien, hellgelbgrünen. Der Kristallwassergehalt der erstgenannten kann noch nicht angegeben werden, da bei dem Versuche, die Verbindung bei 100—105° zu trocknen, Gewichtskonstanz nicht erreicht wurde. Hingegen beginnt die völlige Umwandlung der wasserhaltigen in die wasserfreie Form bei etwa 155° und geht am

[13] Wir hatten uns schon früher bei der Durcharbeitung verschiedener quantitativer Mikrobestimmungsmethoden überzeugt, daß man bei exakter Verdünnung einer makroanalytisch gestellten Lösung ohneweiters auf den aus dieser Verdünnung sich ergebenden Gehalt der Mikrolösung schließen darf.

[14] Siehe E. Schwarz-Bergkampf, Z. anal. Chem. *69*, 1926, S. 336.

[15] Bearbeitet von F. Hecht.

besten zwischen 160 und 170° vor sich. Unter diesen Bedingungen ist Gewichtskonstanz leicht zu erreichen. Die Zusammensetzung des wasserfreien Thoriumoxinkomplexes wurde dadurch ermittelt, daß in einer gewogenen Thoriumoxinmenge Thorium durch Verglühen zu Oxyd bestimmt wurde und in einer anderen der an Thorium gebundene Oxinrest durch bromometrische Titration ermittelt wurde.

Einwaage: 0·3014 *g* Thoriumoxin; *cm*³ *n*/10 Br-Lösung: 59·95
„ 0·4067 *g* „ Auswaage an ThO_2: 0·1313 *g*.

Daraus berechnen sich	%-Gehalt an Th	%-Gehalt an Oxinrest
zu:	$28·37_3$	$71·63_4$
gegenüber den Werten der Theorie:	$28·71_5$	$71·28_5$,

welche unter Zugrundelegung der Formel $Th(C_9H_6NO)_4$ erhalten werden. Bei allen Analysen wurde der theoretische Th-Faktor benützt. Die aus der erwähnten Formel folgenden maßanalytischen Äquivalente sind: 1 *cm*³ *n*/10 Br-Lösung entspricht 1·4506 *mg* Thorium und 3·6014 *mg* Oxinrest.

Ebenso wie alle anderen bisher nach der Oxinmethode bestimmten Metalle kann auch das Thorium auf dreierlei Art bestimmt werden: auf rein gravimetrischem Wege durch Wägen des Thoriumoxins oder Glühen desselben zu Oxyd und außerdem auf bromometrischem Wege.

Wir versuchten auch beim Thorium die Fällung mit Oxin in essigsaurer, ammoniakalisch tartrathaltiger und natronalkalisch tartrathaltiger Lösung und konnten auch qualitativ die Fällbarkeit des Thoriums in allen drei Lösungen feststellen. Bei der quantitativen Untersuchung zeigte sich aber, daß die Filtrate der ammoniakalischen und natronalkalischen Fällungen stets bedeutende Mengen von Thorium enthielten[16]. Durch eine Reihe von Versuchen wurde erwiesen, daß die Weinsäure die Ursache der Löslichkeit des Thoriumoxins sowohl in alkalischer als auch in essigsaurer Lösung ist. Wir waren infolgedessen auf die Fällung des Thoriums in essigsaurer Lösung angewiesen.

Hiebei ergab sich, daß die Fällung nur in s c h w a c h essigsaurer Lösung quantitativ ist. Auch beim Thoriumoxin ist die Löslichkeit in Essigsäure abhängig vom Überschuß des Fällungsmittels. Bei Anwendung der doppelten berechneten Menge war eine Essigsäurekonzentration von 0·6% freier Säure noch durchaus gut anwendbar. Fällung erfolgt wohl auch noch in bedeutend stärker saurer Lösung, doch ist sie nicht mehr quantitativ. Wird weniger als die doppelte Menge des Fällungsmittels zugesetzt, so muß auch die Konzentration der freien Säure erniedrigt werden. Bei Anwendung der anderthalbfachen Menge Oxin darf die Essigsäurekonzentration nur 0·3—0·4% betragen. Zur Anwendung gelangten 2%ige essigsaure, alkoholische oder azetonische Oxinlösungen.

Bei den genannten Säurekonzentrationen von 0·3—0·6% ist jedoch eine Fällung in der Wärme nicht ausführbar, weil das Thorium dabei hydrolysiert, wie folgende Versuche ergeben:

	I.	II.
Angewendete Thoriummenge:	0·0926 *g* Th	0·0535 *g* Th
Gewicht des (scheinbaren) Thoriumoxinniederschlages:	**0·2109 *g* Th**	**0·1693 *g* Th**

[16] Nachweis des Thoriums mit Natriumsubphosphat.

	I	II
Oxinrest (titriert):	0·0981 *g* Th	0·1145 *g* Th
Thorium, dem titrierten Oxinrest entsprechend:	0·0393 *g* Th	0·0458 *g* Th
Thorium als ThO_2 bestimmt (Kontrolle):	0·0929 *g* Th	

daher Zusammensetzung des scheinbaren Thoriumoxinniederschlages:

	I.	II.
Oxinrest:	0·0981 *g*	0·1145 *g*
Thorium an Oxin gebunden:	0·0393 *g*	0·0458 *g*
Th $(OH)_4$[17]	0·0693 *g*	0·0100 *g*
	0·2067 *g*	**0·1703 *g***

Zur Vermeidung der Hydrolyse[18] wurde bei einer großen Zahl von Versuchen in der Kälte gefällt. Wird Oxin unter Umrühren zu einer kalten Thoriumlösung hinzugefügt, so fällt ein eigelber Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit orangerot färbt und gut filtrierbar ist. Da dieser Niederschlag aber noch immer verhältnismäßig voluminös war, arbeiteten wir für spätere Versuche ein Verfahren zur Fällung des Thoriums in der Wärme aus, bei dem die Hydrolyse vermieden wird. Es zeigte sich jedoch, daß sowohl bei Fällung in der Kälte als auch in der Wärme, gleichgültig, ob das Fällungsmittel tropfenweise oder in einem Guß hinzugefügt wurde, die gefundenen Werte zu hoch ausfielen, welcher Fehler durch einen zu großen Gehalt der Niederschläge an Oxin bedingt wird. Diese Schwierigkeit wurde schließlich durch Extraktion der Thoriumoxinniederschläge mit Alkohol überwunden.

Die endgültige Bestimmungsmethode wird im folgenden beschrieben: Die Thoriumlösung[19] wird nach Zugabe von 5 *g* Natrium- oder Ammoniumazetat gegen Phenolrot neutralisiert und bei etwa 50° in 2—4%iger essigsaurer Lösung durch Zulaufenlassen der doppelten berechneten Menge essigsaurer Oxinlösung in dünnem Strahl gefällt. Der anfänglich ausfallende Niederschlag ist eigelb. Man erwärmt nun unter fortwährendem Rühren vorsichtig weiter, bis bei etwa 70° eine rasche Umwandlung des Niederschlages in eine sehr wenig voluminöse, körnig kristallinische, hellrote Form eintritt, die sich beinahe sofort gut absetzt. Man kühlt ab und setzt nun in der Kälte diejenige Menge an 2 n NaOH zu, welche nötig ist, um die Essigsäurekonzentration auf etwa 0·3% herabzumindern[20].

Der Niederschlag setzt sich gut ab und ist sehr schnell filtrierbar[21]. Wie schon erwähnt, enthält der Niederschlag zuviel Oxin. Das Auswaschen dieses Überschusses gelingt weder mit heißem Wasser (s. auch Anmerkung 18), noch mit 25%igem, warmen Alkohol, von dem Oxin sonst gut, Thoriumoxin dagegen kaum merklich gelöst wird. Behandelt man jedoch vorher den

[17] Berechnet aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge Thorium und dem an Oxin gebundenen Thorium.

[18] Interessanterweise trat Hydrolyse auch dann ein, wenn filtrierte Thoriumoxinniederschläge mit heißem Wasser gewaschen wurden.

[19] Gestellt durch Fällung als Oxalat und Glühen zu Oxyd.

[20] Dabei ist bei essigsauren Oxinlösungen die Azidität infolge des Gehalts an freier Essigsäure zu berücksichtigen.

[21] Wird bei etwa 70° zur Thoriumlösung Oxin tropfenweise statt in einem Guß zugesetzt, so entstehen die roten Thoriumoxinkristalle bereits während der Fällung.

ganzen Niederschlag im Tiegel mit geringen Mengen warmen, über Ätzkalk destillierten Alkohols, so geht das wasserhaltige Thoriumoxin, wie die Färbung zeigt, in die wasserfreie Form über[22] und nunmehr läßt sich das überschüssige Oxin mit warmem, 25%igem Alkohol herauswaschen[23]. Dies erzielt man am zweckmäßigsten dadurch, daß man den Sintertiegel samt Niederschlag in der von Friedheim und Michaelis[24] für die Extraktion von HgS mit Schwefelkohlenstoff angegebenen Vorrichtung mit 30—50 cm^3 über Ätzkalk destillierten Alkohols ein bis mehrere Stunden (je nach der Niederschlagsmenge) auf dem Wasserbade extrahiert. Hierauf wird noch mit warmem, 25%igem Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit vollkommen farblos ist. Der Extraktionsalkohol enthält etwas Thorium gelöst. Um auch dieses Thorium noch für die Bestimmung zu gewinnen, kann man den Extraktionsalkohol auf das 2½—3fache verdünnen und mit etwas Natriumazetat versetzen, worauf beim Abkühlen das gelöste Thoriumoxin ausflockt und am besten durch einen anderen Tiegel filtriert und bromometrisch bestimmt wird. Filtration durch den ursprünglichen, die Hauptmenge des Niederschlages enthaltenden Tiegel ist nicht zu empfehlen, weil diese Filtration sehr langsam verläuft. Versuche, statt mit Alkohol mit Azeton zu extrahieren, verliefen nicht zufriedenstellend, vor allem, weil Azeton viel mehr Thoriumoxin löst als Alkohol.

Der Thoriumoxinniederschlag wird nun entweder in Salzsäure gelöst und der Oxinrest titriert oder bei etwa 170° getrocknet und als Thoriumoxin gewogen. Diese Trocknung dauert aber bei großen Niederschlagsmengen viele Stunden, weshalb es in diesem Falle mehr zu empfehlen ist, den Niederschlag zu Oxyd zu verglühen. Überhaupt spricht manches zugunsten dieses Verfahrens. Man kann nämlich sodann die Fällungsmethode bedeutend vereinfachen: nach dem Neutralisieren der Thoriumlösung wird die Essigsäurekonzentration unter Einrechnung der Azidität der zur Fällung benötigten Menge der Oxinlösung auf etwa 0·3—0·4% gebracht, die Lösung auf etwa 50° erwärmt und das Fällungsmittel unter Umrühren in einem Gusse zugesetzt. Sodann wird kurze Zeit auf etwa 70° erwärmt, bis der Niederschlag rot geworden ist und sich absetzt. Man stellt das Becherglas in kaltes Wasser und filtriert nach dem Abkühlen. Als Waschmittel dient heißes Wasser, in welchem Thoriumoxin praktisch unlöslich ist. Ein Auswaschen von überschüssigem Oxin ist unnötig. Der getrocknete Niederschlag wird mit Oxalsäure verglüht. Der gesamte Vorgang der Fällung und Filtration nimmt nur wenig Zeit in Anspruch.

---

[22] Beim Waschen mit Wasser wird dieser gelbgrüne Niederschlag wieder rot.

[23] Es scheint, daß dieser Übergang in die wasserfreie Form mit einem Zerfall des Kristallgefüges verbunden ist, wobei die früher eingeschlossene überschüssige Oxinmenge der Einwirkung der Waschflüssigkeit zugänglich wird.

[24] Friedheim und Michaelis, Z. anal. Chem. *34*, 1895, S. 526.

Erwähnt sei schließlich noch, daß wir auch versuchten, die Fällung in 70-, 60- und 50%ig alkoholischer Lösung vorzunehmen, um vielleicht so das Mitreißen von überschüssigem Oxin zu vermeiden, doch sind einerseits die dabei entstehenden hellgelbgrünen, also vermutlich kristallwasserfreien Niederschläge von schleimiger Beschaffenheit und daher sehr schlecht filtrier- und auswaschbar, anderseits die Fällungen nicht vollständig, indem ziemlich viel Thorium im Filtrat zu finden ist.

Wir lassen die bisher ausgeführten Beleganalysen in Tabellenform folgen.

Tabelle 3.

A. Titrationen[25].

Angewendete Menge Thorium	Bromometrisch gefundene Menge Thorium	
g	*g*	
* 0·0082[26]	0·0085	
0·0165	0·0172	
0·0206	0·0202	
0·0412[27]	0·0406	
0·0412	0·0408	Mittel: 0·0412
0·0412	0·0415	
0·0698	0·0710	Mittel: 0·0700
0·0698	0·0689	
* 0·0700	0·0695	
* 0·0988	0·0974	

B. Gravimetrische Bestimmungen[25].

Angewendete Menge Thorium	Gefundene Menge Thorium			
	a) Wägung als Thoriumoxin		b) Kontrolltitration	c) Verglühen
g	*g*		*g*	*g*
0·0412	0·0406		0·0400	—
* 0·0535	0·0534		—	—
0·0700	0·0695		0·0691	—
0·0926	0·0942		—	—
0·0926	0·0905	Mittel:	—	—
0·0926	0·0932	0·0923	0·0942	—
0·0926	0·0914		—	—
0·1523	0·1522		—	—
* 0·2257	0·2253		0·2262	0·2223
* 0·4309	0·4279		—	0·4271

Zusammenfassung.

Aus den angeführten Beleganalysen und den geschilderten Eigenschaften des Uranyloxins ergibt sich, daß es eine sehr gut

[25] Die angewendeten Pipetten standen in keinem kommensurablen Verhältnis zueinander.

[26] Bei den mit * versehenen Bestimmungen wurde die Fällung in der Wärme vorgenommen.

[27] Bei diesem Versuche wurde mit Azeton extrahiert.

brauchbare Bestimmungsform des Urans darstellt, die Vorteile bietet, welche die der bekannten Bestimmungsformen übertreffen: nämlich vollkommene Gewichtskonstanz an der Luft, weiters den infolge des hohen Molekulargewichtes niedrigen Urangehalt und endlich die gute Möglichkeit der Filtration und des Auswaschens; hiezu kommt der für die Mikrobestimmung wesentliche Umstand, daß ein Glühen der Niederschläge nicht erforderlich ist.

Auch das Thorium ist bei Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen mit Oxin quantitativ fäll- und bestimmbar. Handelt es sich nicht um vollkommene Exaktheit, so zeichnet sich die bromometrische Titration durch den Vorzug rascher Ausführbarkeit aus. Die Bestimmungsmethode durch Wägung als Thoriumoxin steht zwar den bisherigen Bestimmungsmethoden des Thoriums kaum nach, übertrifft sie jedoch an Genauigkeit keinesfalls. Verzichtet man aber auf diese Wägungsform und verglüht das Thoriumoxin zu Oxyd, so bietet diese Methode den Vorteil bedeutend schnellerer Durchführbarkeit gegenüber der Fällung als Thoriumoxalat. Versuche, die Oxinbestimmung des Thoriums mit kleinen Mengen auszuführen, sind noch nicht soweit fortgeschritten, um eine Mikroanalyse von Thoriumlösungen zu ermöglichen.

Über die katalytische Wirkung von „Platinmohr“ und „Platinoxyd“ bei der Hydrierung

Von

Fritz Sigmund

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In ihrer grundlegenden Untersuchung über die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffes haben Willstätter und Waldschmidt-Leitz dargelegt[1], daß sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Platinmohr als zwei verschiedene Katalysatoren zu betrachten sind und die Übertragung von Wasserstoff auf ungesättigte oder reduzierbare Verbindungen nur die sauerstoffbeladenen Platinmetalle katalytisch zu beschleunigen vermögen. Durch die in vielen Hydrierungsversuchen bestätigten Ergebnisse dieser Arbeit angeregt, ist es R. Adams und R. L. Shriner gelungen, durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoffsäure mit Natriumnitrat ein Platindioxyd der Zusammensetzung $PtO_2 . H_2O$ herzustellen und in ihm einen Katalysator für die Hydrierung zu finden, der Platinmohr und andere Platinoxyde an Wirksamkeit übertrifft[2]. Da ich Gelegenheit hatte, bei einer Anzahl von Hydrierungen verschiedenartiger organischer Verbindungen über die vorzügliche Wirksamkeit von Platinmohr einige Erfahrungen zu sammeln, schien es mir von Interesse, die Wirkungsweise von Platinmohr und Platindioxyd unter vergleichbaren Bedingungen gegeneinander abzumessen. Als Gegenstand der vergleichenden Versuche wählte ich aus mehrfachen Gründen die Kernhydrierung fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Azetale. Einerseits dienten mir die Ergebnisse einer früheren Untersuchung über die Hydrierung von Phenylazetaldehyddimethylazetal insofern als geeignete Grundlage des Vergleiches, als ich bei Hydrierung mit Eisessig als Lösungsmittel und Anwendung von etwa 30% Platinmohr vom Gewichte des Azetals stets die befriedigende Geschwindigkeit von 100—150 cm^3 Wasserstoff in 15 Minuten erreichen konnte und mir damit die optimale Wirksamkeit von Platinmohr unter diesen Bedingungen bekannt war[3]. Überdies erwies sich die Azetalisierung als guter Schutz der Aldehydgruppe auch unter den wirksamen Bedingungen der Kernhydrierung, so daß störende

[1] R. Willstätter und D. Jaquet, Ber. D. ch. G. *51*, S. 767; R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Ber. D. ch. G. *54*, S. 113.

[2] V. Voorhees und R. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. *44*, S. 1397; R. Adams und R. L. Shriner, Journ. Amer. Chem. Soc. *45*, S. 2171.

[3] F. Sigmund, Monatsh. Chem. *49*, 1923, S. 271, bzw. Sitzb. Ak.Wiss.Wien (II b) *137*, 1928, S. 271.

Nebenreaktionen nicht zu fürchten waren. Für die Hydrierung von Benzolderivaten sprach anderseits die Überlegung, daß diese zu den mäßig rasch hydrierbaren Körpern zählen und hier der Einfluß der Wirksamkeit des Katalysators — gemessen an der Hydrierungsgeschwindigkeit — eher meßbar sein mußte, als etwa bei Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen, auf die auch von wenig aktiven Katalysatoren der Wasserstoff rasch übertragen wird.

Die Arbeitsbedingungen waren durch die Anwendung der Hydrierungsapparatur nach Willstätter gegeben[4], die Rücksicht auf die Vergleichbarkeit der Versuche sowie andere im experimentellen Teile ausgeführte Gründe veranlaßten mich, von der Anwendung eines Überdruckes, wie ihn Adams und seine Mitarbeiter bevorzugen, abzusehen.

Die Herstellung von Platinmohr ist in der obgenannten früheren Mitteilung, die Gewinnung von Platindioxyd im experimentellen Teil näher beschrieben. Die diesbezüglichen genauen Angaben von Adams und Shriner über die bei dem Schmelzprozesse einzuhaltenden Bedingungen haben sich bestens bewährt.

Bezüglich des Verhaltens von Platindioxyd beim Schütteln mit Wasserstoff und der Wahl des Lösungsmittels für den zu hydrierenden Stoff kam ich indessen zu anderen Ergebnissen als die genannten Forscher. Nach ihren Angaben[5] wird das braune $PtO_2 . H_2O$ beim Schütteln mit Wasserstoff in ein schwarzes, vermutlich niederes Platinoxyd umgewandelt, wobei schwache Erwärmung auftritt und eine Wasserstoffmenge verbraucht wird, über deren Größe nichts angegeben ist. Es wird nur bemerkt, daß die Geschwindigkeit, mit der sich diese Reduktion vollzieht, ein Maßstab für die Wirksamkeit des Katalysators bei der Hydrierung ist. Die aktivsten Präparate, deren Zusammensetzung überdies der Formel $PtO_2 . H_2O$ am nächsten kommt, sind unter einem Druck von 2—3 Atmosphären in etwa 1 Minute umgewandelt. Ich habe nun in besonderen Versuchen festgestellt, daß sich ohne Anwendung von Überdruck die bei der Hydrierung wirksamen Präparate in etwa 5 Minuten umwandeln. Dabei wird, gleichgültig, ob Eisessig oder Alkohol zugegen ist, stets ein Wasserstoffvolumen verbraucht, welches 2 Atomen Sauerstoff nahezu genau entspricht. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß der durch Umwandlung entstandene und bei der Hydrierung wirksame schwarze Katalysator kein niederes Platinoxyd, sondern Platin darstellt, welches gleicherweise wie Platinmohr seine Wirksamkeit bei der Hydrierung einem Gehalt an absorbiertem oder chemisch gebundenem Sauerstoff verdankt. Dieser bei der Hydrierung wirksame Restsauerstoff verbraucht, wie Willstätter gezeigt hat und ich es selbst erfahren habe, bei seiner

[4] R. Willstätter und D. Hatt, bzw. V. L. King, Ber. D. ch. G. *45*, S. 1471; *46*, S. 527.

[5] Journ. Amer. Chem. Soc. *44*, S. 1397; *45*, S. 2171.

völligen Aufzehrung durch 30 Stunden langes Schütteln mit Wasserstoff keine meßbare Menge von diesem Gas. Die, wie später gezeigt wird, etwa dreimal größere Wirksamkeit des Platinschwarz aus Platindioxyd gegenüber dem Platinmohr nach Willstätter ist vermutlich auf einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff zurückzuführen, über dessen Nachweis auf anderem Wege ich Versuche begonnen habe, oder aber mit einer gleichmäßigeren Verteilung des Sauerstoffes an der Oberfläche des Platins zu erklären.

Während für Hydrierungen mit Platinmohr und kolloidalem Platin Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen als geeignetstes und vielfach unentbehrliches Lösungsmittel angesehen wird[6], ziehen Adams und seine Mitarbeiter auch für Kernhydrierungen 97%igen Äthylalkohol vor. Ich konnte bald feststellen, daß mit diesem Lösungsmittel — zumindest ohne Anwendung von Überdruck — die Kernhydrierung rasch zum Stillstande kommt und erst durch Zugabe von Eisessig wieder angeregt wird, wobei sich über die erforderliche Menge an Eisessig schon bei den ersten Hydrierungsversuchen mit Phenylazetaldehyd-dipropylazetal Erfahrungen ergaben.

Dieses Azetal wurde zunächst in äthylalkoholischer Lösung mit etwa 6% PtO_2-Katalysator hydriert, die Wasserstoffabsorption kam nach kurzer Zeit trotz Regenerierens mit Luft bald fast zum Stillstand. Nach Zusatz des halben Volumens Eisessig vom Volumen des Alkohols mit insgesamt 10% PtO_2 vom Gewicht des Azetals war jedoch auf die Dauer der ganzen Hydrierung dieselbe und gleichmäßige Wasserstoffaufnahme von etwa 450 cm^3 pro Stunde zu erzielen, wie sie früher mit 30% Platinmohr in Eisessig erreicht wurde. In einem zweiten Versuche bestätigte sich diese Beobachtung, überdies zeigte sich, daß geringe Zugaben von Eisessig die Hydrierung wohl beschleunigen, die optimale Absorption von etwa 100 cm^3 in 15 Minuten jedoch erst erreicht wird, wenn 10% Platindioxyd verwendet werden und die Mengen Eisessig zu Alkohol mindestens im Verhältnis 1 : 2 vorhanden sind. Das insgesamt aufgenommene Wasserstoffvolumen entsprach dem für die Kernhydrierung des Azetals berechneten, wodurch wieder der Schutz der Aldehydgruppe durch Azetalisierung bewiesen erscheint. Das Endprodukt der Hydrierung war das noch nicht beschriebene Hexahydro-Phenylazetaldehyd-dipropylazetal vom K. P. 122—126° (10 *mm*), das durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und das Semikarbazon des aus ihm gewonnenen Hexahydro-Phenylazetaldehyds identifiziert wurde.

Als nächstes wurde Zimtaldehyd-diäthylazetal in Hexahydro-Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal umgewandelt. Da sich bei Vorversuchen ergeben hatte, daß Zimtaldehyd in Eisessiglösung

[6] R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, Ber. D. ch. G. *54*, S. 137; F. Sigmund, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 277, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 277.

hydriert, vermutlich infolge der Doppelbindung, die sich zum Teil der Hydrierung entzieht, in ein polymeres kernhydriertes Produkt übergeht[7], zog ich es vor, die Hydrierung in zwei Stufen vorzunehmen und das Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal zu isolieren. Seine Darstellung aus Zimtaldehyd-diäthylazetal durch Absättigung der Doppelbindung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Platinmohr (6—10%) gelang glatt und mit großer Geschwindigkeit. An analysenreiner Substanz erhielt ich 88% der berechneten Ausbeute. Die weitere Hydrierung des Benzolkernes nahm ich zum Zwecke eines neuerlichen Vergleiches sowohl mit Platinmohr in Eisessiglösung als auch mit PtO_2-Katalysator zunächst in alkoholischer Lösung, dann mit steigendem Zusatz von Eisessig vor. Es ergab sich eine volle Bestätigung des in den ersten Versuchen ermittelten erforderlichen Verhältnisses von Eisessig zu Alkohol und der etwa dreimal größeren Wirksamkeit des Platinschwarz aus Platindioxyd gegenüber der des Platinmohr, gemessen an gleicher Hydrierungsgeschwindigkeit. Als Reduktionsprodukt erhielt ich in allen Versuchen das noch nicht bekannte Hexahydro-Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal. Über seine Spaltung in Hexahydro-β-Phenylpropionaldehyd, über das Trimere dieses Aldehyds sowie über das Verhalten des Aldehyds bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen ist an anderer Stelle berichtet worden[8].

Der nächste Hydrierungsversuch von Benzaldehyd-diäthylazetal zeigte, daß in diesem Falle, vermutlich infolge der unmittelbaren Nachbarschaft der Phenylgruppe, die Azetalisierung keinen hinreichenden Schutz der Aldehydgruppe vor weitgehender Reduktion bedeutet. Das Benzaldehyd-diäthylazetal nahm in Eisessiglösung bei Gegenwart von Platinmohr mit üblicher Geschwindigkeit etwa $^6/_7$ der für Kernhydrierung und Reduktion zum Kohlenwasserstoff berechneten Menge Wasserstoff auf. Als Reduktionsprodukte fand ich Hexahydrotoluol und allem Anscheine nach ein Gemisch von Hexahydrobenzyläthyläther und Hexahydrobenzylalkohol. Das Ergebnis dieses Versuches steht im Einklang mit Beobachtungen Skitas[9], welcher die weitgehende Reduzierbarkeit von Benzaldehyd, seinem Azetat, ferner von Benzylalkohol, Benzylazetat und auch Benzyläthyläther nachweisen konnte. Dieselbe Beobachtung über den Einfluß des Benzolkernes auf das Verhalten der Karbonylgruppe machten auch T. Karijone und Y. Kimura[10] bei den zum Vergleiche durchgeführten Reduktionen von Azetalen des Benzaldehyds, Anisaldehyds und *p*-Tolylaldehyds gegenüber den Azetalen des Zimtaldehyds, Isovaleraldehyds und anderer Aldehyde. Dem Referat über ihre Untersuchungen ist bloß zu entnehmen, daß die

---

[7] Dissertation Fritz Haas, Universität Wien, 1927.

[8] F. Sigmund, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 357, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928.

[9] A. Skita, Ber. D. ch. G. *48*, S. 1685—1698.

[10] Chem. Centr. *1*, 1927, S. 1825.

„CHO-Gruppe der erstgenannten Aldehyde zur Methylgruppe reduziert werden kann, die der anderen nicht."

Die in der vorliegenden Arbeit zunächst auf rein empirischem Wege gewonnenen Erfahrungen über das ungefähre Ausmaß der höheren Wirksamkeit des Platinschwarz aus Platindioxyd haben mich zu Untersuchungen über etwa bestehende einfache Beziehungen zwischen der Aktivität des Katalysators und seiner oxydierenden Wirkung gegenüber Jodwasserstoffsäure veranlaßt. Über ihr Ergebnis wird nach dem Abschluß der Versuche berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Katalysatoren.

Platinmohr. Die Herstellung von Platinmohr erfolgte gemäß den in einer früheren Untersuchung gemachten Angaben[11] durch Einhaltung der von Löw gewählten Konzentration an Alkali bei der von Willstätter und Waldschmidt-Leitz beschriebenen Arbeitsweise. Die gute Wirksamkeit eines so bereiteten Katalysators hat sich neuerlich bewiesen. Nach mehr als sechsmonatigem Aufbewahren hatte ein solches Präparat noch die Hälfte der Wirksamkeit eines frischbereiteten.

Platindioxyd. Bei der Darstellung dieses Katalysators hielt ich mich genau an die von Adams und Shriner vorzüglich ermittelten optimalen Bedingungen für Gewinnung eines wirksamen Präparates[12].

8·5 *g* Platin wurden nach der für die Herstellung von Platinchlorwasserstoffsäure als Reagens gebräuchlichen Vorschrift behandelt und die Lösung auf 100 cm^3 verdünnt[13].

20 cm^3 dieser Lösung wurden in einem großen Tiegel aus Berliner Porzellan zusammen mit 40 *g* Natriumnitrat (Merck p. a.) zur Trockne eingedampft und sodann in folgender Weise mit einem guten Brenner vorsichtig erhitzt, wobei mit einem Quarzrohr, das ein Thermoelement enthielt, ständig umgerührt wurde; die Temperatur stieg

in 10 Minuten bis 400° (starke NO_2-Entwicklung),

in weiteren 5 Minuten bis 500° (Aufhören der Gasentwicklung),

durch weitere 25 Minuten blieb die Temperatur zwischen 500 und 540° konstant.

Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze in der Wärme mit Wasser ausgelaugt, wiederholt durch ein Filter mit heißem Wasser dekantiert und schließlich der braune Niederschlag bis zum Verschwinden der Reaktion auf Nitrat und Nitrit am Filter ausgewaschen. In diesem reinen Zustande ging ein geringer Teil des Niederschlages in kolloidale Lösung. Das Platindioxyd wurde hierauf im Vakuumexsikkator erst über Chlorkalzium, dann über Phosphorpentoxyd bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Ausbeuten waren stets nahezu quantitativ, so erhielt ich z. B. statt der berechneten 2·13 *g* in zwei Versuchen 2·09 *g* und 2·12 *g*.

[11] F. Sigmund, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 276, bzw. Sitzb. Ak.Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 276.

[12] R. Adams und R. L. Shriner, Journ. Amer. Chem. Soc. *45*, S. 2171.

[13] Treadwell, Qualitative Analyse, 11. Auflage, S. 271.

Von den vier auf gleiche Weise gewonnenen Präparaten waren drei dunkelschokoladebraun, eines hellbraun. Dieses zeigte bei den Hydrierungsversuchen etwas geringere, die anderen höhere und untereinander gleiche Wirksamkeit, was im Einklang mit den Beobachtungen von Adams und Shriner steht.

Reduktion des $PtO_2.H_2O$ zum wirksamen Katalysator.

Präparat I (dunkelbraun).

0·1030 *g*, mit 10 *cm*³ **Eisessig** versetzt, wurden in der Hydrierungsbirne in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt.

Verbraucht wurden: in der 1. Minute 5 *cm*³
„ „ 2. „ 5 *cm*³
„ „ 3. „ 5 *cm*³
„ „ 4. „ 5 *cm*³
„ „ 5. „ 3 *cm*³ Summe 23 *cm*³

In weiteren 15 Minuten blieb das Wasserstoffvolumen konstant. Während der Umwandlung ist eine schwache Wärmeentwicklung eingetreten, der schwarze Katalysator setzt sich in Flocken ab.

Für die Reduktion von 0·1030 *g* $PtO_2.H_2O$ zu **PtO** berechnen sich 10·8 *cm*³ Wasserstoff; für die Reduktion von 0·1030 *g* $PtO_2.H_2O$ zu **Pt** berechnen sich 21·6 *cm*³ Wasserstoff; bei $t = 26°$, $b = 745$ *mm* ($p_w = 25$ *mm*).

Präparat II (dunkelbraun).

0·1039 *g* mit 10 *cm*³ Eisessig versetzt und auf gleiche Weise wie früher behandelt.

Verbraucht wurden: in der 1. Minute 7 *cm*³
„ „ 2. „ 5 *cm*³
„ „ 3. „ 5 *cm*³
„ „ 4. „ 5 *cm*³ Summe 22 *cm*³

In weiteren 15 Minuten konnte kein Wasserstoffverbrauch abgelesen werden.

Berechnet für die Reduktion zu **Pt** 21·8 *cm*³.

Präparat I (dunkelbraun).

0·1109 *g*, mit 10 *cm*³ **absolutem Alkohol** versetzt und wie oben behandelt. In den ersten zwei Minuten wurden je 7 *cm*³, in der dritten 4 *cm*³, in der vierten 2 *cm*³ Wasserstoff verbraucht. Zusammen 20 *cm*³.

Berechnet für die Reduktion zu **Pt** 23·4 *cm*³
($t = 24°$, $b = 739·5$ *mm*).

Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, daß unter denselben Bedingungen in derselben Apparatur von Platinmohr nach Willstätter kein Wasserstoff verbraucht wird.

Über die Arbeitsweise bei den Hydrierungen.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der von Willstätter empfohlenen Apparatur [14], bestehend aus einer Schüttel-

[14] R. Willstätter und D. Hatt, Ber. D. ch. G. *45*, S. 1471; R. Willstätter und V. L. King, Ber. D. ch. G. *46*, S. 527; R. Willstätter und D. Jaquet, Ber. D. ch. G. *51*, S. 767; F. Sigmund und G. Marchart, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 276, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 276.

birne, die durch einen paraffinierten Gummischlauch mit einem einfachen, aus einer Mensur verfertigten Gasometer verbunden ist, welcher mit einem beweglichen Niveaugefäß kommuniziert. Ein eingeschaltetes T-Stück mit 3 Glashähnen vermittelt alle erforderlichen Verbindungsmöglichkeiten zum Zwecke des Evakuierens, Regenerierens des Katalysators und Nachfüllens von Wasserstoff während der Hydrierung. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, das Wasserstoffvolumen bei gleichem Niveau (Atmosphärendruck) abgelesen. R. Adams und seine Mitarbeiter hydrieren bei einem Überdruck von 1—3 Atmosphären. Ich sah auch bei Verwendung des Platindioxydkatalysators von der Anwendung eines solchen Wasserstoffüberdruckes ab, im Interesse der Vergleichbarkeit mit der Arbeitsweise nach Willstätter, da sich bei dieser nur ein unwesentlicher Überdruck aus dem Höhenunterschied des Wasserspiegels im Niveaugefäß und im Gasometer (etwa 40 *cm*) ergibt. Es sollte die durch den Katalysator bewirkte Hydrierungsgeschwindigkeit ohne Zuhilfenahme eines Überdruckes festgestellt werden. Aus der Beschreibung der von Adams und seinen Mitarbeitern eingehaltenen Versuchsbedingungen geht hervor, daß der Überdruck mit fortschreitender Hydrierung abnimmt, wodurch die Ablesung des Volumens und die Umrechnung auf Atmosphärendruck erschwert wird. Die Vermeidung eines Überdruckes schien mir deshalb auch vorteilhaft im Hinblick auf die möglichst genaue Ablesung des Wasserstoffvolumens zur Erzielung brauchbarer Vergleichswerte. In den Mitteilungen der amerikanischen Forscher finden sich hauptsächlich Angaben über den zeitlichen Verlauf der Hydrierung und nur wenig Bemerkungen über das verbrauchte Wasserstoffvolumen.

Um eine möglichst einheitliche Zusammensetzung des jeweils in der Birne befindlichen Gases zu erreichen, wurde bei einem Gaswechsel stets zweimal bis auf ca. 15 *mm* evakuiert und das andere Gas einströmen lassen, bevor die Ablesung durchgeführt und mit dem Hydrieren bzw. Regenerieren begonnen wurde.

Als Lösungsmittel kamen Eisessig und absoluter Äthylalkohol in Betracht. Der Eisessig (Merck p. a.) wurde wiederholt ausgefroren und der kristallisierte Anteil, nach Abpressen auf der Nutsche, unter Feuchtigkeitsverschluß destilliert. Durch Anwendung der trockenen Lösungsmittel wurde ein Verseifen der Azetale während der Hydrierung vermieden.

Kernhydrierung des Phenylazetaldehyd-di-*n*-propylazetals.

Das Phenylazetaldehyd-di-*n*-propylazetal wurde nach der Methode von E. Fischer, wie an anderer Stelle näher beschrieben ist, dargestellt[15]. Zur Entfernung der letzten Reste

[15] F. Sigmund und G. Marchart, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 285.

von Aldehyd wurde das Azetal vor jeder Hydrierung etwa drei Stunden im Vakuum über wasserfreier Pottasche gekocht und dann abdestilliert. Es geht von 132—133° bei 12 *mm* über.

1. Versuch: 9·8 *g* Azetal wurden in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 0·6 *g* PtO_2-Katalysator (dunkelbraun) in einer Hydrierungsbirne nach Willstätter in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die von Adams und Shriner beschriebene Umwandlung des braunen PtO_2 in den schwarzen Katalysator erfolgte sofort nach Beginn der Hydrierung, wobei in den ersten 5 Minuten 105 cm^3 Wasserstoff absorbiert wurden. Die Wasserstoffaufnahme sank jedoch auf 65 cm^3 in den nächsten 30 Minuten und trotz Regenerierens des Katalysators mit Luft auf 60 cm^3 in den folgenden 60 Minuten. Nach Zugabe von 15 cm^3 Eisessig stieg die Wasserstoffaufnahme auf 60 cm^3 in 15 Minuten, nach Zusatz von weiteren 0·4 *g* PtO_2 (nun insgesamt ca. 10% Katalysator von der angewandten Azetalmenge) betrug sie in den folgenden 6 Stunden mit auffallender Regelmäßigkeit 440 bis 450 cm^3 pro Stunde. Nach Aufnahme von 3360 cm^3 Wasserstoff (das für die Reduktion des PtO_2 verbrauchte Volumen eingerechnet) kam die Absorption zum völligen Stillstand. Für die angewandte Azetalmenge berechnet sich ein Wasserstoffverbrauch von 3150 cm^3 ($b = 764$, $t = 16°$ durchschnittlich).

2. Versuch: 12·65 *g* Azetal; 1 *g* PtO_2 (hellbraun); 20 cm^3 absoluten Alkohol.

Zur Feststellung, ob etwa schon geringe Mengen Eisessig die Hydrierung beschleunigen, wurden zunächst nur 1·5 cm^3 Eisessig zugegeben. Die Umwandlung des braunen in den schwarzen Katalysator erfolgte langsamer als beim ersten Versuch, in den ersten 20 Minuten wurden 270 cm^3 Wasserstoff absorbiert. Die Wasserstoffaufnahme sank in den nächsten 10 Minuten auf 10 cm^3, in weiteren 20 Minuten auf 5 cm^3 und kam dann zum Stillstand. Nach Zugabe von 5 cm^3 Eisessig stieg die Wasserstoffaufnahme auf 60 cm^3 in 20 Minuten, mit weiteren 5 cm^3 Eisessig auf 70 cm^3 in 15 Minuten. Nach einer Stunde trat ein Abfall auf 45 cm^3 in 15 Minuten ein, worauf weitere 0·3 *g* PtO_2 zugegeben und 10 Minuten regeneriert wurde. In den folgenden 3 Stunden betrug die Absorption 400 cm^3 in 60 Minuten, um in der 4. Stunde auf 280 cm^3 zu sinken. Nach Zugabe von weiteren 0·2 *g* PtO^2 und kurzem Regenerieren wurde die Hydrierung mit einer Durchschnittsaufnahme von 100 cm^3 Wasserstoff in 15 Minuten zu Ende geführt. Die Aufnahme der letzten 300 cm^3 erforderte 5 Stunden. Gesamtverbrauch: 4360 cm^3; für die Azetalmenge berechnete Aufnahme: 4260 cm^3 ($b = 731$, $t = 16°$).

Das bei diesem Versuche verwendete hellbraune PtO_2 zeigte gegenüber dem im ersten Versuche verwendeten dunkelbraunen Präparat eine etwas geringere Wirksamkeit.

Die vom Katalysator abgesaugten, alkoholisch essigsauren Lösungen der beiden Hydrierungsversuche wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und über

K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Nach der dritten Destillation gingen 15 *g* einer farblosen, mittelleicht beweglichen Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch von 122—126° bei 10 *mm* über; von der Hauptmenge vom K. P. 124° wurde ein Anteil zur Analyse verwendet.

0·2412 *g* Substanz gaben 0·6520 *g* CO_2, entsprechend C 73·72%
0·2412 *g* „ „ 0·2626 *g* H_2O „ H 12·18%.
Ber. für $C_6H_{11}.CH_2.CH.(OC_3H_7)_2$ ($C_{14}H_{28}O_2$): C 73·61%
H 12·36%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0·8986 *g* Substanz, in 21·67 *g* Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·929°. $M = 227·6$; Berechnet für $C_{14}H_{28}O_2$: $M = 228·2$.

Zur weiteren Bestätigung des erhaltenen, bisher noch nicht beschriebenen Hexahydrophenylazetaldehyd-dipropylazetals wurden 6·7 *g* davon mit 60 cm^3 2 n. Schwefelsäure und 10 cm^3 Äthylalkohol im CO_2-Strom 3 Stunden gekocht und erkalten gelassen. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und mit $CaCl_2$ getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand destillierte zunächst von 182—190° über. Bei der zweiten Destillation erhielt ich 2·5 *g* vom Kochpunkt 180—182° als Hexahydrophenylazetaldehyd. Er wurde durch sein aus verdünntem Alkohol kristallisierendes Semikarbazon vom Schmelzpunkt 162° in Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung identifiziert [16].

Reduktion des Zimtaldehyd-diäthylazetals zu Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal.

Zimtaldehyd-diäthylazetal wurde, wie an anderer Stelle näher beschrieben ist, nach der Angabe Claisens aus Zimtaldehyd mit Anwendung von Orthoameisensäureäthylester hergestellt [17]. Vor jeder Hydrierung wurde das Azetal vom K. P. 135—137·5° (10 *mm*) etwa 2 Stunden über Pottasche gekocht und abdestilliert. Es wurden dann 34·5 *g* Azetal in 2 Portionen in absolut äthylalkoholischer Lösung mit Platinmohr als Katalysator hydriert.

1. Hydrierung: 17·5 *g* Azetal; 25 cm^3 absoluten Äthylalkohol; 1 *g* Platinmohr (5·7% von der Azetalmenge).

In den ersten Stunden wurden regelmäßig 300—320 cm^3 Wasserstoff pro Stunde aufgenommen, gegen Schluß der Hydrierung 100 cm^3 pro Stunde. Nach Aufnahme von 2150 cm^3 Wasserstoff trat Stillstand der Absorption ein. Berechneter Wasserstoffverbrauch: 2114 cm^3 ($b = 733$ *mm*, $t = 16°$ im Durchschnitt).

---

[16] F. Sigmund, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 281, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 281.

[17] L. Claisen, Ber. D. ch. G. *31*, S. 1016; F. Sigmund und G. Marchart, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 287, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 287.

Die Reduktion der zweiten Portion des Azetals (17 *g*) wurde mit dem durch Schütteln mit Luft regenerierten Platinkatalysator von dem ersten Versuch zunächst mit guter Geschwindigkeit begonnen. Nach Abnahme der Wasserstoffabsorption auf 30 cm^3 in 15 Minuten wurde in zwei Portionen 0·75 *g* Platinmohr zugegeben und mit diesen insgesamt 10% Katalysator vom Gewichte des Azetals eine stündliche Wasserstoffaufnahme von 500—600 cm^3 erzielt. Gesamtverbrauch 2090 cm^3. Berechnete Menge: 2054 cm^3.

Aus den vom Platin abfiltrierten vereinigten alkoholischen Lösungen beider Versuche wurde etwa die Hälfte des Äthylalkohols mit einem Fraktionieraufsatz abdestilliert, der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und getrocknet. Bei der Vakuumdestillation gingen 30·6 *g* bei 9 *mm* Druck von 121—124° über, die Hauptmenge davon von 122—123°. Diese Fraktion bestand aus reinem Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal. (Ausbeute 88%.)

0·3124 *g* Substanz gaben 0·8572 *g* CO_2, entsprechend C 74·83%
0·3124 *g* „ „ 0·2606 *g* H_2O „ H 9·34%.
Ber. für $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ ($C_{13}H_{20}O_2$): C 74·94%.
H 9·68%.

Kernhydrierung des Hydrozimtaldehyd-diäthylazetals.

Vor der Hydrierung wurde das Azetal durch mehrstündiges Kochen im Vakuum über Pottasche von den letzten Resten Aldehyds befreit.

Im ersten Versuch begann ich die Hydrierung von 11·27 *g* Azetal in 20 cm^3 absolutem Alkohol mit 1 *g* Platindioxydkatalysator (dunkelbraun). Die Umwandlung in Platinschwarz erfolgte in sehr kurzer Zeit, in den ersten 5 Minuten wurden 180 cm^3 Wasserstoff absorbiert. Die Hydrierung kam jedoch in alkoholischer Lösung wieder innerhalb einer Stunde zum Stillstand. Die portionenweise Zugabe von 1·5 und 2 cm^3 Eisessig vermochte die Absorption nur auf 15 cm^3 in 10 Minuten zu steigern. Nach Zufügen von insgesamt 10 cm^3 Eisessig (der Hälfte vom Volumen des Alkohols) erhöhte sich die Wasserstoffaufnahme auf 60 cm^3 in 15 Minuten, mit insgesamt 1·2 *g* Platinoxyd (ca. 10% vom Azetalgewicht) auf eine durch 7 Stunden gleichmäßige Wasserstoffabsorption von 80—95 cm^3 in 15 Minuten. Gegen Ende der Hydrierung sank das stündlich aufgenommene Volumen bedeutend, nach Absorption von 4155 cm^3 trat Stillstand ein. Berechneter Wasserstoffverbrauch: 4060 cm^3 ($b = 742$, $t = 17°$ im Durchschnitt).

In zwei weiteren Versuchen hydrierte ich vergleichsweise einerseits 4·8 *g* Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal mit Platinmohr in Eisessig, anderseits 4·95 *g* Azetal in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Eisessig mit Platindioxyd. Es zeigte sich neuerlich, daß in beiden Fällen gleiche und regelmäßige Wasser-

stoffabsorption erreicht wird, wenn die Katalysatormenge an Platinmohr 30%, an Platindioxyd 10—12% von der Menge des angewandten Azetals beträgt und das Verhältnis der Volumina von Eisessig und absolutem Alkohol bei der Platindioxydhydrierung wie 1 : 2 ist.

Nach Beendigung der Hydrierungen wurden die einzelnen Versuche wie vorne näher beschrieben aufgearbeitet, die aus den getrockneten ätherischen Lösungen erhaltenen Reduktionsprodukte vereinigt und im Vakuum destilliert. Es bedurfte dreimaliger Rektifikation, um die letzten Reste Äthylalkohol zu entfernen, schließlich gingen 16 *g* einer farblosen, etwas öligen Substanz von angenehm anhaftendem Geruch von 130—132° bei 12 bis 13 *mm* Druck über. Die Analyse ergab richtige Werte für Hexahydro-Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal, das bisher noch nicht beschrieben ist.

0·3290 *g* Substanz gaben 0·8773 *g* CO_2, entsprechend C 72·73%.
0.3290 *g* „ „ 0·3571 *g* H_2O „ H 12·14%.
0·3237 *g* „ „ 0·8650 *g* CO_2 „ C 72·88%.
0·3237 *g* „ „ 0·3478 *g* H_2O „ H 12·02%.
Ber. für $C_6H_{11}.CH_2.CH_2CH(OC_2H_5)_2$ ($C_{13}H_{26}O_2$ C 72·83%.
H 12·24%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

0·3769 *g* Substanz, in 21·67 *g* Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·417°. 0·4981 *g* Substanz in 21·67 *g* Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·555°.
Gef.: $M = 212·7 : 211·2$.
Ber. für $C_{13}H_{26}O_2$: $M = 214·21$.

Über die Verseifung dieses Hexahydro-β-Phenylpropionaldehyd-diäthylazetals zum Hexahydro-Hydrozimtaldehyd, welcher durch sein Semikarbazon identifiziert wurde, ferner über das Trimere dieses Aldehyds und sein Verhalten bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet[18].

Hydrierungsversuch mit Benzaldehyd-diäthylazetal.

Benzaldehyd-diäthylazetal wurde nach der vorzüglichen Vorschrift von Claisen mit Anwendung von Orthoameisensäureäthylester aus sorgfältig im CO_2-Strom destilliertem Benzaldehyd gewonnen[19]. Zur Hydrierung wurde der von 219—222° übergehende Anteil verwendet.

10·5 *g* Azetal, in 35 cm^3 Eisessig gelöst, wurden zunächst mit 2 *g* Platinmohr hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug durchschnittlich 400—420 cm^3 in der Stunde. Nach Absorption von

[18] F. Sigmund, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 357, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928.
[19] L. Claisen, Ber. D. ch. G. *29*, S. 1003; *40*, S. 3906.

3900 cm^3 wurden weitere 0·5 g Platinmohr zugesetzt, worauf die Hydrierung mit gleicher Geschwindigkeit fortging. Nach Aufnahme von 6025 cm^3 Wasserstoff — die letzten 100 cm^3 erforderten 2 Stunden — kam die Absorption zum Stillstand, sie konnte auch durch weitere 0·5 g Platin nicht angeregt werden. (Dauer 21 Stunden.)

Berechneter Wasserstoffverbrauch: für die Kernhydrierung des Azetals 4235 cm^3 (17°, 757 mm), für die Reduktion zu C_6H_5. . CH_3 und Kernhydrierung zu C_6H_{11} . CH_3 : 7000 cm^3 (17°, 763 mm).

Da die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes voraussehen ließ, wurde das Reduktionsprodukt zur Vermeidung von Verlusten an leicht flüchtigen Bestandteilen anders als sonst aufgearbeitet. Die Eisessiglösung wurde unter starker Kühlung vom Platin abgesaugt und mit Natronlauge neutralisiert. Das nach längerem Stehen als leichte Schichte abgeschiedene Öl wurde abgetrennt und mit K_2CO_3 getrocknet (I).

Von der wässerigen Lösung wurde hierauf etwa die Hälfte abdestilliert, die ersten Anteile waren trüb, schließlich ging nur noch Wasser klar über. Der trübe Anteil des Destillats schied beim Aussalzen mit K_2CO_3 eine Schichte von starkem Geruch nach Kohlenwasserstoff aus, welche abgetrennt wurde (II). Ein Ätherauszug der restlichen wässerigen Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers nur einen unwesentlichen Rückstand.

Vom Anteil I gingen bei der ersten Destillation 3·4 g von 75—100° über. Nach längerem Stehen über Chlorkalzium wurde nochmals über Natrium destilliert. Die Hauptmenge ging nun von 100—105° über, sie scheint im Hinblick auf den Siedepunkt, den Geruch und die Beständigkeit gegenüber Natrium einen Kohlenwasserstoff — vermutlich Hexahydrotoluol — darzustellen.

Vom Anteil II destillierten zunächst 2·47 g von 190—225° über. (Im Kolben verblieb ca. 1 g eines hochsiedenden Rückstandes.) Es gelang nicht, das Destillat durch Rektifizieren im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck in einheitliche Fraktionen zu zerlegen, es ging niedriger als das erstemal, aber stets innerhalb 15—20° über. Es wurden zwei Anteile aufgefangen und untersucht.

I. 175—185°; II. 185—196° (Hauptmenge 193—196).
Äthoxylbestimmung:

Fraktion I:	0·1641 g Substanz	gaben	0·2118 g AgJ	entsprechend	24·76% OC_2H_5.
„ II:	0·1276 g	„	„ 0·1338 g AgJ	„	20·12% OC_2H_5.
	0·2022 g	„	„ 0·2147 g AgJ	„	20·37% OC_2H_5.

Ber. für $C_6H_{11}.CH.(OC_2H_5)_2$: 48·38% OC_2H_5.
Ber. für $C_6H_{11}.CH_2.O.C_2H_5$: 31·7% OC_2H_5.

Versuche zu einer weiteren Trennung in einheitliche Anteile erschienen aussichtslos, weil die Siedepunkte der in Be-

tracht kommenden Substanzen (Äther, Alkohol und Azetal) verhältnismäßig nahe aneinanderliegen. Es konnte nur noch untersucht werden, ob der Äthoxylgehalt der Fraktionen dem Hexahydro-Benzyläthyläther oder etwa geringen Mengen des kernhydrierten Azetals entstammt, in welchem Falle durch Einwirkung von verdünnter Mineralsäure Aldehyd entstehen müßte.

Der Rest der zwei Fraktionen wurde vereinigt, mit 13 cm^3 2 n. Schwefelsäure vier Stunden im CO_2-Strom unter Rückflußkühlung gekocht, nach dem Erkalten von der Schwefelsäure abgetrennt und bei gewöhnlichem Druck destilliert. 0·7 *g* gingen von 175—190° über. Dieser Anteil bildete mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat k e i n Semikarbazon.

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Azetalen ist im Benzaldehyd-diäthylazetal die Azetalisierung kein wirksamer Schutz der Aldehydgruppe vor weitgehender Reduktion. Der große Wasserstoffmehrverbrauch gegenüber dem für die Kernhydrierung des Azetals berechneten ließ weitgehend reduzierte und im Kerne hydrierte Derivate voraussehen. Von den erhaltenen Reduktionsprodukten scheint in dem Anteil vom Kochpunkt 100—105° Methylzyklohexan vorzuliegen, die höhersiedenden Fraktionen dürften dem Siedepunkt und ihrem Äthoxylgehalte nach ein Gemisch von Hexahydro-Benzyläthyläther und Hexahydrobenzylalkohol sein.

Abkömmlinge der Hemipinsäure

Von

Franz Faltis und Fritz Kloiber

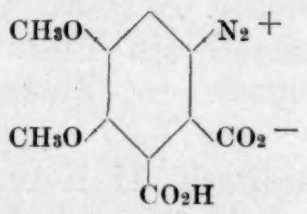
Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Universitäts-Institut in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

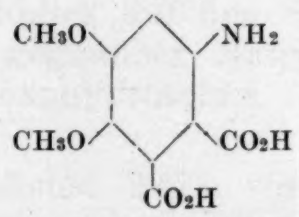
Es soll hier über einige bisher unbeschriebene Derivate der Hemipinsäure berichtet werden, des bekannten Abbauproduktes des Narkotins, deren Konstitution R. Wegscheider seinerzeit in eleganter Weise durch die Darstellung zweier Methylestersäuren endgültig festgelegt hat. Hiedurch ist die zweite in Betracht kommende symmetrischere Formel, die nur eine Methylestersäure vorhersehen läßt, für die erst später beim oxydativen Abbau des Papavarins durch G. Goldschmiedt bekannt gewordene Metahemipinsäure reserviert geblieben.

Die neuen Abkömmlinge der Hemipinsäure wurden bei synthetischen Versuchen[1] erhalten, die zu einem oxydativen Abbauprodukt aus Isochondodendrin, einem Alkaloid der Pareirawurzel, führen sollten, welches der eine von uns seinerzeit erhalten und als Tricarbonsäure $C_{17}H_{14}O_9$ beschrieben hat[2]. Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgang von der altbekannten Diazohemipinsäure I[3], welche durch Diazotierung der 6-Aminohemipinsäure II bereitet wird. Diese Substanz, bisher nur in

I.



II.



Lösung oder in Form ihrer Salze bekannt[3], wurde in feinen, hell bräunlich-gelben, mit 1 Mol H_2O kristallisierenden Nädelchen erhalten. Amorph hat sie bereits ein früherer Mitarbeiter des einen von uns, L. Gutlohn[4], in Händen gehabt und ihr schön kristallisierendes, lebhaft gelb gefärbtes Anhydrid gewonnen, welches durch Auflösen der (amorph. oder krist.) Säure in siedendem Eisessig dargestellt werden kann.

Die nur als Anhydrid erhältliche 6-Jod-hemipinsäure III vom Schmelzpunkt 190—191° wurde durch Umsetzung der Diazohemipinsäure in stark schwefelsaurer Suspension mit Jod-

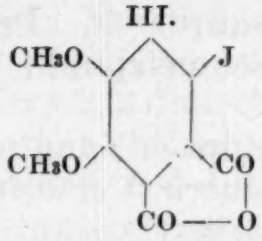
[1] Vgl. F. Faltis und H. Zwerina, Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 1034.

[2] F. Faltis und F. Neumann, Monatsh. Chem. *42*, 1921, S. 330, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *130*, 1921, S. 340.

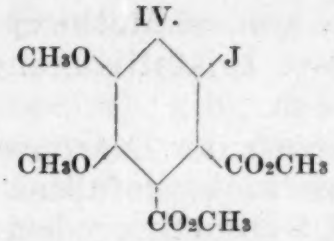
[3] H. Grüne, Ber. D. ch. G. *19*, 1886, S. 2302.

[4] Dissertation, Graz 1922.

III.



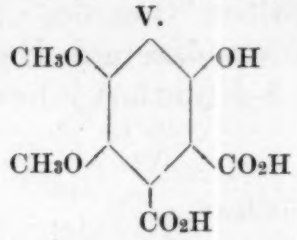
IV.



kalium dargestellt (ebenfalls von L. Gutlohn), ihr Dimethylester IV durch Behandeln mit Diazomethan als sehr langsam durchkristallisierendes Öl erhalten; die farblosen Kristalle schmelzen bei 62°. Das 6-Brom-hemipinsäure-anhydrid, das von F. Faltis und F. Zwerina bereits auf anderem Weg erhalten und beschrieben worden ist (l. c.), wurde auch aus Diazohemipinsäure nach Gattermann dargestellt; doch ist die Ausbeute hier wesentlich ungünstiger (20—25%), so daß der früher angewendete Weg vorzuziehen ist. Das 6-Chlor-hemipinsäure-anhydrid hingegen wurde nach dieser Methode mit befriedigender Ausbeute in Gestalt gelblich weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166° (aus Eisessig) erhalten.

Als Verkochungsprodukt der wässerigen Diazohemipinsäurelösung ist schon von H. Grüne (l. c.) die 6-Oxy-hemipinsäure V vermutet worden, da nach beendeter Stickstoffentwick-

V.

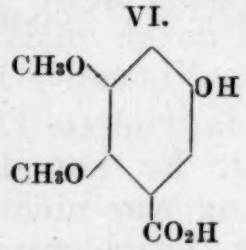


lung die charakteristische blauviolette Eisenchloridreaktion einer *o*-Oxy-benzoesäure auftritt. Er hat die Substanz aber nicht isoliert. Ihre Reindarstellung war nicht einfach, die Zersetzung der wässerigen Lösung der Diazohemipinsäure ist bei möglichst tiefer Temperatur (85—90°) durchzuführen. Die Verkochung bei der Temperatur der siedenden Lösung geht unter intensiver Verfärbung vor sich und liefert ein verschmiertes, stark gefärbtes Ausätherungsprodukt, das nicht zu reinigen ist. Der zur Isolierung der Substanz dienende Äther war besonders präpariert worden, um die superoxydischen Beimengungen vollständig zu zerstören. So konnte mit einer Ausbeute von 76% ein kristallisiertes Ausätherungsprodukt erhalten werden, welches durch Waschen mit Eisessig von anhaftendem Farbstoff fast vollständig befreit werden konnte und analysenrein war. Durch Umkristallisieren aus Eisessig konnte die Oxy-hemipinsäure in Form von etwas rötlich gefärbten Nadeln erhalten werden, wobei hier im Gegensatz zur Aminosäure keine Anhydrisierung eintrat. Bei raschem Erhitzen der Substanz tritt stürmische Zersetzung bei 167° ein, jedenfalls unter CO_2-Abspaltung. Aus dem öligen Ätherester, der durch Behandeln der Substanz mit Diazomethan gewonnen wurde, konnte durch Verseifen mit alkoholischer Lauge die schön kristallisierende 3, 4, 6-Trimeth-

oxyphthalsäure (6-Methoxy-hemipinsäure) in Prismen (mit 1 Mol Wasser kristallisierend) vom Schmelzpunkt 216—217° erhalten werden.

Der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Zyan und die Überführung des nicht gefaßten Nitrils durch Verseifen mit Salzsäure in 4, 5-Dimethoxy-benzol-1, 2, 3-trikarbonsäure ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden[5]; nur bei Anwendung einer Lösung des Natriumsalzes der Diazohemipinsäure (bereitet durch vorsichtiges Auflösen von 1 Mol reiner Säure in verdünnter Lauge, die 1 Mol NaOH enthielt), konnte in befriedigender Ausbeute der gesuchte Körper erhalten werden. Trägt man dagegen eine wässerige Suspension der Diazohemipinsäure (ohne sie zu isolieren) in die Sandmeyersche Kupferzyanürlösung ein, arbeitet man also in saurer Lösung, so entsteht als wesentlich leichter zu isolierendes zweites Produkt eine schön kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 186—188°, die sich als Oxy-dimethoxy-benzoesäure erwies. Sie war also dadurch entstanden, daß zum Teil statt des erwünschten Ersatzes der Diazogruppe durch Zyan ein solcher durch Hydroxyl eingetreten war (Bildung von Oxy-hemipinsäure), daß aber bei dem zur Verseifung des Nitrils notwendigen Kochen mit Salzsäure eine Karboxylgruppe abgespalten wurde, u. zw. wie in analogen Fällen die dem freien phenolischen Hydroxyl benachbarte. Es resultierte also 5-Oxy-2, 3-dimethoxy-benzoesäure VI

VI.



Im anderen Falle hätte die von F. Hemmelmayr[6] beschriebene 6-Oxy-3, 4-dimethoxy-benzoesäure, erhalten durch Methylieren von Oxy-hydrochinon-karbonsäure mit Dimethylsulfat, entstehen müssen, die durch intensive blaue Eisenchloridreaktion ausgezeichnet ist und ähnlich wie Salizylsäure durch Diazomethan am phenolischen Hydroxyl nicht zur Asaronsäure (3, 4, 6-Trimethoxy-benzoesäure) aufmethylierbar ist[7]. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht das Fehlen jeder Färbung beim Versetzen der wässerigen Lösung der neuen Substanz mit Eisenchlorid; sie läßt sich auch sehr leicht mit Diazomethan in eine Trimethoxy-benzoesäure überführen, die durch den tieferen Schmelzpunkt sich von Asaronsäure unterscheidet. — Diese Substanz ist voraussichtlich auch durch Erhitzen der Oxy-hemipinsäure mit verdünnter Salzsäure zu gewinnen, doch

[5] F. Faltis und F. Kloiber, Ber. D. ch. G. *62*, 1929, S. 1041.

[6] Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *123*, 1914, S. 7

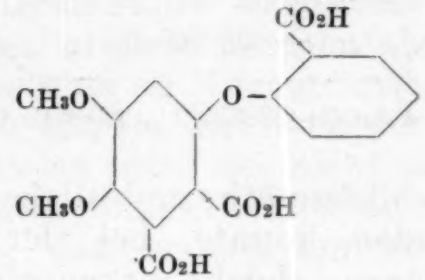
[7] Zur Konstitution siehe F. Faltis und F. Neumann, Monatsh. Chem. *42*, 1921, S. 339, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *130*, 1921, S. 349.

wurde dieser Versuch wegen Substanzmangel nicht angestellt.

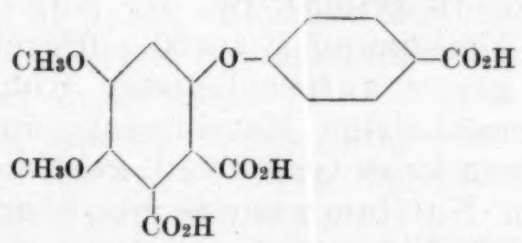
Die 5-Oxy-2, 3-dimethoxy-benzoesäure gibt, wie erwähnt, mit Diazomethan behandelt, in quantitativer Ausbeute einen öligen Ätherester, der durch Verseifen die gut kristallisierende 2, 3, 5-Trimethoxy-benzoesäure vom Schmelzpunkt 101—102° (aus Wasser oder Benzol) liefert. Hiemit ist die Zahl der bekannten Trimethoxybenzoesäuren auf fünf gestiegen und nur die dritte vom Oxy-hydrochinon sich ableitende Säure, die 2, 3, 6-Trimethoxy-benzoesäure, noch nicht beschrieben.

Die 6-Jodhemipinsäure war deshalb neuerlich dargestellt worden, weil L. Gutlohn seinerzeit eine besondere Beweglichkeit des Jodatoms konstatiert zu haben glaubte (was sich bei der Nachprüfung nicht bestätigte) und daher versucht werden sollte, die Kuppelung des Jodhemipinesters mit Na-Salizylsäuremethylester nach Ullmann zur Diphenyläther-trikarbonsäure VII durchzuführen. Dies war bei Anwendung von Bromhemipinester nicht möglich gewesen [8]. Zuerst wurde die Konden-

VII.



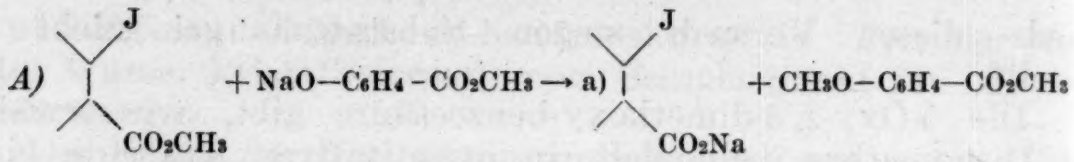
VIII.

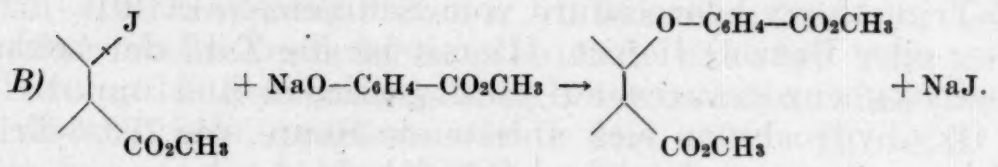


sation des Jodhemipinesters mit Na-*p*-oxybenzoesäureester auf dem Weg versucht, der bei Anwendung von Bromester glatt zur gewünschten Trikarbonsäure VIII geführt hatte. Aber trotz aller Variation der Versuchsbedingungen konnte als einziges esterartiges Produkt immer nur Anissäureester gefaßt werden, während die Parallelversuche mit Bromhemipinester wieder in ziemlich guter Ausbeute die gesuchte Säure VIII lieferten. Hiebei konnten die früher gemachten Angaben bezüglich Optimum der Temperatur und der Dauer des Erhitzens voll bestätigt werden. Als Nebenprodukt konnte auch bei diesen Versuchen etwas Anissäureester gewonnen werden.

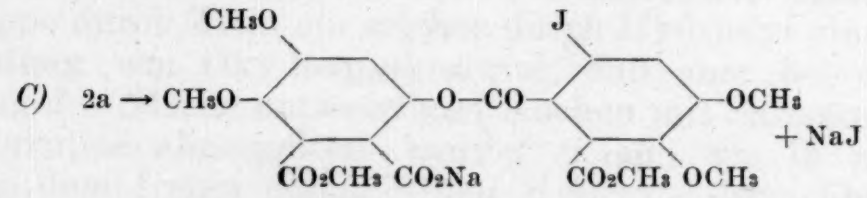
Es scheint also bei Anwendung von Jod-hemipinester (vielleicht infolge der Nachbarschaft des Jods zu einer Karbomethoxylgruppe) die Reaktion *A* fast vollständig der erwarteten Umsetzung *B* den Rang abzulaufen.

[8] F. Faltis und A. Zwerina, l. c.





Die Umsetzung *A* tritt unter Berücksichtigung des Schwundes am Anissäureester bei der Kondensation, der an einem eigens durchgeführten Blindversuche unter genauer Einhaltung der Erhitzungsdauer und der Temperatur ermittelt wurde, bis zu 97% des möglichen Ausmaßes ein. Das Natriumsalz *a* wird entsprechend der tatsächlich konstatierten Bildung von Natriumjodid nach dem Schema *C* weiter



reagieren; das hiebei gebildete ätherunlösliche Natriumsalz gibt, wie nachgewiesen werden konnte, bei der alkalischen Verseifung Oxy-hemipinsäure (leicht erkenntlich an der blauvioletten Eisenchloridreaktion). Bei der Anwendung von Bromhemipinester tritt Umsetzung *B* zu 50—70% ein, Reaktion *A* zu ca. 30%, wie ein genau aufgearbeiteter Kondensationsversuch zeigte. Da das bromhaltige Natriumsalz unter NaBr-Abspaltung weiter reagieren kann (vgl. oben), geht die Menge des nachweisbar gebildeten Natriumbromids bis über 90% des theoretisch Möglichen hinauf.

Ein blinder Versuch mit dem Natriumsalz des *p*-Oxybenzoesäure-methylesters allein (freier Ester als Flußmittel) unter möglichster Gleichhaltung der Versuchsbedingungen bezüglich Dauer des Erhitzens und Temperatur ergab bei Anwesenheit von Kupfer als Katalysator, daß es auch hier zur Anissäurebildung kommt, u. zw. in annäherndem Ausmaß von 27% (korr.), jedenfalls auf Grund der dem Reaktionsverlauf *A* analogen Umsetzung *D*:

$$D)\ 2\ NaO—C_6H_4—CO_2CH_3 \rightarrow NaO—C_6H_4—CO_2Na + CH_3O—C_6H_4—CO_2CH_3.$$

Die hier angenommene Umsetzung erinnert sehr an die alte Beobachtung von C. Graebe[9], daß beim Eintragen von Na-

[9] Liebigs Ann. *142*, 1867, S. 327.

trium in siedenden Salizylsäure-methylester sich Methylsalizylsäure-methylester bildet[10].

Ein blinder Erhitzungsversuch o h n e Katalysator hingegen lieferte das angewendete Natriumsalz des *p*-Oxybenzoesäureesters vollkommen unverändert zurück, ebenso den überschüssigen freien Ester bis auf den Sublimationsschwund desselben.

Kondensationsversuche mit Jod-Hemipinester und Natriumsalizylsäureester lieferten begreiflicherweise überhaupt kein brauchbares Ergebnis. Die Darstellung der gewünschten Reaktionsprodukte VII wäre wohl denkbar durch Kuppelung des Natriumsalzes des Esters der neudargestellten 6-Oxyhemipinsäure mit *o*-Brombenzoesäureester[11], war aber nach den Ergebnissen von F. Faltis und A. Troller von keinem besonderen Interesse mehr.

Beschreibung der Versuche.

(Unter Mitarbeit von L. Gutlohn und A. B. Gahlib Attia[12].)

Als Ausgangsprodukt diente Opiansäure, für deren kostenlose Überlassung wir der Firma E. Merck, Darmstadt, zum größten Danke verpflichtet sind. Bezüglich der Darstellung der Nitroopiansäure, die nach A. Claus und F. Predari[13] in Eisessiglösung durchgeführt wurde, ist nur zu bemerken, daß es nicht ratsam ist, größere Mengen als 20 *g* auf einmal zu nitrieren, da die Ausbeute an Nitroopiansäure dadurch vermindert wird. Auch ist zu starkes Erhitzen der Eisessiglösung zu vermeiden, da sich hiebei mehr des nicht zu vermeidenden wasserunlöslichen Anteiles bildet, von dem schon R. Wegscheider[14] vermutete, daß es sich um Nitroopiansäure-Anhydrid handelt. Dies wurde durch die Analyse dieser Substanz bestätigt; in Alkohol und Äther unlöslich, läßt sie sich aus siedendem Eisessig umkristallisieren: Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 240—245° unter Zersetzung.

0·1207 *g* Substanz (bei 100° getr.) 0·2156 *g* CO_2, 0·0367 *g* H_2O
0·1648 *g* „ („ 100° „) 0·2911 *g* CO_2, 0·0500 *g* H_2O.

$C_{20}H_{16}O_{13}N_2$. Ber. C 48·77, H 3·28%,
Gef. C 48·72, 48·17; H 3·40, 3·39%.

Auch andauerndes Erhitzen der Substanz mit Wasser bewirkte keine Veränderung derselben; ein Reduktionsversuch mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung unter den Bedingungen, die bei der gleich zu beschreibenden Reduktion der Nitroopiansäure zur Dimethoxyanthranil-karbonsäure eingehalten wurden, lieferte ebenfalls unveränderten Ausgangskörper zurück, wohl infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser.

[10] Vgl. auch G. Goldschmiedt und I. Herzig, Monatsh. Chem. *3*, 1882, S. 126, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *91*, 1832, S. 126.

[11] Vgl. F. Faltis und A. Troller Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 245, denen die Durchführung einer analogen *o*-Kondensation geglückt ist und F. Ullmann, dem die Kuppelung von Derivaten der Salizylsäure mit Halogenbenzol zur Phenoläthersäure nur in schlechter Ausbeute (F. Ullmann und P. Sponagel, Liebigs Ann. *350*, 1906, S. 106), wohl aber umgekehrt die Kondensation von *o*-Chlorbenzoesäurederivaten mit Phenolnatrium gut gelungen ist. (F. U. und Leon Panchaud, Liebigs Ann. *350*, S. 108, F. U. und K. Wagner, Liebigs Ann. *355*, 1907, S. 361.)

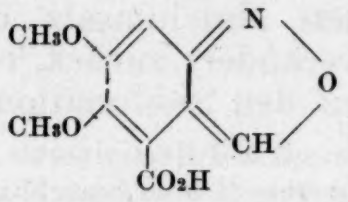
[12] Dissertation Graz 1923.

[13] J. prakt. Chem. (2), *55*, 1897, S. 173.

[14] Monatsh. Chem. *29*, 1908, S. 742, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *117*, 1908, S. 454.

3,4-Dimethoxyanthranil-2-karbonsäure (IX).

IX.



Die Darstellung dieser Säure, die in der Literatur unter der Bezeichnung Anhydro-aminohemipinsäure beschrieben ist, wird am besten auf folgende Art durchgeführt (nach L. Gutlohn): Je 10 *g* fein pulverisierter Nitroopiansäure werden in 250 cm^3 Wasser suspendiert und zum Sieden erhitzt; dabei tritt nur teilweise Lösung ein. In die siedende Suspension gießt man eine Lösung von 21 *g* $SnCl_2$ in 80 cm^3 konzentrierter Salzsäure auf einmal ein. Bei Wiedereintreten des Siedens beginnen alsbald die kleinen weißen Nädelchen des Reduktionsproduktes zu erscheinen, die dann in wenigen Sekunden das ganze Gefäß breiartig erfüllen. Unter stetem Umrühren wird noch weiter 20 Minuten erhitzt und der Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt. Die Substanz, die so in 80—90%iger Ausbeute erhalten wird, ist für die Weiterverarbeitung rein genug. Aus Alkohol werden rein weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184° (unter Zersetzung) erhalten.

6-Amino-hemipinsäure. (II.)

2 *g* Anthranilkarbonsäure werden in einer Lösung von 2 *g* Ätznatron in 8 cm^3 Wasser im siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten wird die dunkelrote Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure (1·4 cm^3 konz. H_2SO_4 und 0·7 cm^3 H_2O) unter guter Eiskühlung neutralisiert. Hiebei fällt die freie Hemipinsäure in amorpher Form aus und ballt sich mit dem mitausfallenden Natriumsulfat zu einem dicken Brei zusammen. Der Niederschlag wird kräftig abgepreßt, die noch stark mit Natriumsulfat verunreinigte Substanz mit 12, dann mit 7 und schließlich mit 5 cm^3 kaltem Wasser verrieben und jedesmal gleich abgesaugt; dabei gingen immer hellere Filtrate ab, deren Schwefelsäurereaktion jedesmal schwächer wurde. Aus den wässerigen Filtraten kann durch Einengen nichts mehr gewonnen werden, da die Substanz beim Eindampfen der Lösung sich zersetzt, wie schon Grüne (l. c.) beobachtet hat. (L. Gutlohn.)

Schließlich blieb die Säure, in 5 cm^3 Wasser suspendiert, über Nacht stehen und kristallisierte hiebei vollständig durch. Das Filtrat zeigte keine Schwefelsäurereaktion mehr. Die Säure war in diesem Zustand bereits analysenrein. Ausbeute 60%. Die so gewonnenen Nadeln, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten, sind hell gelbbraun gefärbt. Bei 100° verliert die kristallisierte Säure

vollständig das Kristallwasser, wobei die Farbe in Mattgelb übergeht. Zwischen 110—130° geht die Säure in das lebhaft zitronengelb gefärbte Anhydrid über. Die Säure ist im Alkohol ziemlich leicht löslich; die wässerige Lösung ist gelb gefärbt und fluoresziert intensiv grün. Sie gibt mit Eisenchlorid eine gelbbraune, allmählich tief braunrot werdende Färbung; nach längerem Stehen setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Der Schmelzpunkt der Säure ist identisch mit dem des Anhydrids. Er liegt je nach der Raschheit des Erhitzens zwischen 190 und 210° unter Zersetzung. Zwischen 120—130° kann man deutlich die Umwandlung der Säure ins Anhydrid im Schmelzpunktröhrchen durch den Farbenwechsel beobachten.

0·2068 *g* Substanz (im Vakuum gew.-konst.): 0·3544 *g* CO_2, 0·0942 *g* H_2O
0·1752 *g* „ („ „ „ „): 0·2972 *g* CO_2, 0·0832 *g* H_2O
0·0880 *g* „ („ „ „ „): verbr. z. Neutralisation 14·42 *cm*³ KOH
0·0520 *g* „ („ „ „ „): „ „ „ 8·53 *cm*³ KOH
($f = 0·04663$).

$C_{10}H_{11}O_6N.H_2O$. Ber. C 46·31, H 5·06; CO_2H 34·74%.
$C_{10}H_{11}O_6N$. Ber. C 49·77, H 4·60; CO_2H 37·34%.
Gef. C 46·74, 46·26; H 5·10, 5·31; CO_2H 34·39, 34·43%.

0·2563 *g* krist. vak.-trock. Substanz gaben bei 100° 0·01695 *g* H_2O ab.
Ber. für 1 Mol Kristallwasser: H_2O 6·95%.
Gef. 6·61%.
Beim Erhitzen auf 130° gingen weitere 0·0179 *g* H_2O ab.
Gef.: H_2O 6·95%.

Setzte man bei obigem Versuch das Doppelte der berechneten Menge Schwefelsäure zu, trat nach vorübergehender Ausfällung nach einiger Zeit vollständige Lösung ein; nach zweitägigem Stehen fielen dann schöne kleine Nadeln aus (ca. 60%), die aus Methylalkohol sich umkristallisieren ließen (gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz). Die so gewonnene Substanz zeigte nicht den charakteristischen Farbenumschlag in lebhaftes Zitronengelb beim Erwärmen auf 130°, sondern wurde allmählich braun und zersetzt sich stürmisch über 200°. Da sie in wässeriger Lösung starke Schwefelsäurereaktion gab, lag jedenfalls das Sulfat der Aminohemipinsäure vor. Die Analysen stimmten annähernd auf $(C_{10}H_{11}O_6N)_2 H_2SO_4$ (Attia).

6-Aminohemipinsäure-anhydrid.

Kristallisierte Aminohemipinsäure wird in wenig siedendem Eisessig gelöst. Aus der kalten Lösung kristallisieren lebhaft gelbgefärbte glänzende Nadeln aus. (L. Gutlohn.)

4·823 *mg* Substanz: 9·571 *mg* CO_2, 1·900 *mg* H_2O
18·215 *mg* „ 36·09 *mg* CO_2, 6·62 *mg* H_2O
4·905 *mg* „ 0·281 *cm*³ N (21°, 726 *mm*).
$C_{10}H_9O_5N$. Ber. C 53·80, H 4·07, N 6·28%.
Gef. C 54·12, 54·04; H 4·41, 4·07; N 6·35%.

Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf 6-Amino-hemipinsäure.

3·2 *g* Aminohemipinsäure wurden in 50 cm^3 mit Chlorwassertoffgas gesättigtem Methylalkohol gelöst und fünf Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung schieden sich darin beim Umschütteln plötzlich in reichlicher Menge prächtig glitzernde Kristallnadeln ab, die sich als Aminodimethoxy-benzoesäuremethylester-chlorhydrat erwiesen (zirka 70% der Theorie). Die mit Äther gewaschenen und bei 100° getrockneten Kristalle gaben folgende Werte:

4·290 *mg* Substanz: 7·647 *mg* CO_2, 2·311 *mg* H_2O
0·2805 *g* „ 0·1590 *g* AgCl (nach Carius)
0·1443 *g* „ 0·4074 *g* AgJ (nach Zeisel).
0·0892 *g* „ 0·2532 *g* AgJ (nach Zeisel).

$C_{10}H_{13}O_4N.HCl$. Ber. C 48·47, H 5·70, Cl 14·32 OCH_3, 37·59%.
Gef. C 48·59, H 6·03, Cl 14·02 OCH_3, 37·29, 37·51%.

Es war also Abspaltung eines Karboxyls eingetreten, wahrscheinlich des der Aminogruppe benachbarten[15], so daß die zugrunde liegende Aminodimethoxy-benzoesäure der später zu besprechenden Oxy-dimethoxy-benzoesäure in der Stellung der Substituenten entsprechen dürfte. (Attia.)

6-Diazo-hemipinsäure. (I.)

Die Darstellung dieses Körpers wurde gegenüber der Vorschrift von A. Grüne (l. c.) etwas modifiziert, wodurch sich die Ausbeute verbesserte. 12 *g* Dimethoxy-anthranil-karbonsäure werden mit 12 *g* Ätzkali (4 Mole) in 200 cm^3 Wasser aufgelöst und vier Stunden lang im siedenden Wasserbad verseift. Zur erkalteten Lösung wird unter guter Kühlung die der angewendeten Kalilauge entsprechende Menge Schwefelsäure hinzugefügt, dann die äqualente Menge Natriumnitrit (3·7 *g*) in wenig Wasser gelöst und schließlich tropfenweise unter stetem Rühren ein Viertel der oben angewendeten Schwefelsäuremenge (1 : 1 verd.) zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch bleibt dann 12 Stunden stehen, wobei sich der anfänglich feine Niederschlag in große glänzende Kristalle von Anhydro-diazo-hemipinsäure verwandelt. Die filtrierte Substanz wird mit Wasser gewaschen, um den letzten Rest von Schwefelsäure und Sulfat zu entfernen. Die glänzenden Blättchen verpuffen beim raschen Erhitzen.

6-Jodhemipinsäure-anhydrid. (III.)

20 *g* Dimethoxy-anthranil-karbonsäure werden in einer Lösung von 20 *g* Ätzkali in 110 cm^3 Wasser im siedenden Wasserbad vier Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten werden 40 cm^3

[15] Vgl. H. Grüne l. c. 2304, der bei der Reduktion von Nitrohemipinsäure mit Zinn und Salzsäure ebenfalls Bildung des Chlorhydrates einer Amino-Dimethoxybenzoesäure beobachtete.

konz. Schwefelsäure vorsichtig unter guter Eiskühlung hinzugefügt, wobei zum Teil Aminohemipinsäure (vielleicht als Sulfat) ausfällt. In die noch immer gut gekühlte, saure Lösung wird die berechnete Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, tropfenweise zufließen gelassen. Die Aminohemipinsäure geht dabei in Lösung und an ihrer Stelle scheidet sich teilweise Diazohemipinsäure aus. Nach Zerstörung des Überschusses von salpetriger Säure mit Harnstoff wird dem Reaktionsgemisch eine Lösung von 25 *g* Jodkalium in 100 cm^3 Wasser und 50 cm^3 konz. Schwefelsäure zugesetzt. Nach Beendigung der lebhaften Stickstoffentwicklung scheidet sich ein dunkelgefärbtes Öl ab, das im Verlauf von zwei Tagen erstarrt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit verdünnter schwefeliger Säure und dann mit Wasser gewaschen. Die gesammelten Filtrate und Waschwässer werden erschöpfend ausgeäthert, die ätherische Lösung mit schwefeliger Säure geschüttelt; der Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers ist gelblich gefärbt. Ausbeute insgesamt 19 *g*, d. i. rund 65% der Theorie. Das 6-Jod-hemipinsäure-anhydrid ist in diesem Zustand bereits analysenrein und zur weiteren Umsetzung verwendbar. Aus Eisessig kristallisiert es in schönen hellbräunlichen Nadeln oder aus konz. Lösung in braunroten derben Kristallen. (Gutlohn.)

In feinen fast farblosen Nadeln wird das Anhydrid durch Fällen der azetonigen Lösung mit Wasser erhalten. Die Analysen sämtlicher Kristallisationen sowie auch des Rohproduktes ergaben übereinstimmend, daß 6-Jod-hemipinsäure-anhydrid vorliegt. Die freie Säure konnte nicht gefaßt werden. Löst man das Anhydrid in absolutem Alkohol auf, so bildet sich die Estersäure, wie die Titration zeigt. Auch beim Titrieren in 50%igem Alkohol erhält man zu niedrige Werte, erst nach andauerndem Kochen bekommt man Resultate, welche auf die Bildung des Dikaliumsalzes aus dem Anhydrid stimmen.

Die Analysen wurden mit der im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz durchgeführt:

0·1323 *g* Substanz (Rohprodukt): 0·1730 *g* CO_2, 0·0290 *g* H_2O
0·1879 *g* „ (aus Azeton): 0·2478 *g* CO_2, 0·0367 *g* H_2O
0·1876 *g* „ (Rohprodukt aus Äther): 0·2489 *g* CO_2, 0·0338 *g* H_2O
0·1469 *g* „ (Rohprodukt): 0·1019 *g* AgJ (nach Carius)
0·1432 *g* „ (aus Azeton): 0·1000 *g* AgJ (nach Carius)
0·0485 *g* (aus Eisessig): verbr. nach längerem Kochen in 50 % igem Alkohol zur Neutralisation 7·09 cm^3 KOH ($f = 0·04149$)
0·02655 *g* „ (aus Äther): verbr. z. Neutr. 3·45 cm^3 KOH ($f = 0·04663$)
0·1843 *g* „ („ „): „ „ „ 23·60 cm^3 KOH ($f = 0·04663$)
0·0779 *g* „ („ Azeton): „ „ „ 10·12 cm^3 KOH ($f = 0·04663$)
0·05045 *g* „ („ „): „ „ „ 6·52 cm^3 KOH ($f = 0·04663$).

$C_{10}H_7O_5J$ (Anhydrid). Ber. C 35·93, H 2·11, J 38·00, CO_2H 26·96%.
$C_{10}H_9O_6J$ (Säure). Ber. C 34·09, H 2·58, J 36·06, CO_2H 25·57%.
Gef. C 35·66, 35·97, 36·18; H 2·45, 2·19, 2·02; J 37·50, 37·75;
CO_2H 27·30, 27·28, 26·88, 27·27, 27·13%.

Das Anhydrid, in absolutem Alkohol gelöst, gab folgende Werte:
0·0960 *g* Substanz verbr. z. Neutr. 7·25 *cm*³ KOH ($f = 0·04663$)
0·09245 *g* „ „ „ „ 7·05 *cm*³ KOH ($f = 0·04663$)
0·1139 *g* „ „ „ „ 8·65 *cm*³ KOH ($f = 0·04663$).

$C_{10}H_7O_5J$. Ber. CO_2H 13·48% f. d. Bildung des Kaliumsalzes der Estersäure aus dem Anhydrid.

Gef.: CO_2H 15·85, 16·01, 15·94.

Die gefundenen Werte liegen offenbar infolge partieller Verseifung um ca. 2% über dem theoretischen.

Der Schmelzpunkt der reinsten, aus Azeton erhaltenen Substanz liegt bei 190—191°.

Das Anhydrid ist, einmal kristallisiert, in Wasser, Sodalösung, Benzol, Chloroform und Äther ziemlich schwer, in Alkohol und Azeton ziemlich leicht löslich. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern zunächst nicht aus; erst beim Einengen erhält man wieder das Anhydrid. Das Jod kann durch Kochen mit Alkali nicht abgespalten werden; auch Erhitzen mit alkoholischer Silbernitratlösung führt nicht zur Jodsilberabscheidung.

6-Jod-hemipinsäure-dimethylester. (IV.)

Ein Mol Jod-hemipinsäure-anhydrid wird in eine konz. Lösung von 4 Mol Ätzkali in Wasser eingetragen. Zur gekühlten, dunkelrot gefärbten Lösung werden 4 Mol Dimethylsulfat hinzugefügt und eine Stunde lang kräftig geschüttelt, wobei sich das Reaktionsgemisch schwach erwärmt. Überschüssiges Dimethylsulfat wird durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad zerstört; der Ester ballt sich hiebei zu dunkeln Öltropfen zusammen. Nach dem Erkalten wird mit Soda alkalisch gemacht, rasch ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibende Rückstand, ein dunkel gefärbtes Öl, welches die letzten Spuren von Äther äußerst hartnäckig zurückhält, wird im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0·1438 *g* Substanz: 0·2018 *g* CO_2, 0·0424 *g* H_2O
0·1423 *g* „ 0·2021 *g* CO_2, 0·0427 *g* H_2O
0·3856 *g* „ 0·2357 *g* AgJ (nach Carius)
0·1595 *g* „ 0·3898 *g* AgJ („ Zeisel)
0·1551 *g* „ 0·3886 *g* AgJ („ „).

$C_{12}H_{13}O_6J$. Ber. C 37·89, H 3·45, J 33·40, OCH_3 32·65%.
Gef. C 38·27, 38·73; H 3·30, 3·36; J 33·04; OCH_3 32·29, 33·10%.

Rascher und mit quantitativer Ausbeute gelangt man bei Anwendung von Diazomethan zum Ziele: 1 *g* fein gepulvertes Jod-hemipinsäure-anhydrid wird unter Erwärmen in wenig absolutem Methylalkohol zur Estersäure gelöst, die Hauptmenge des überschüssigen Alkohols abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. In diese ätherische Lösung, die sich in

einer Kältemischung befindet, wird überschüssiger Diazomethan-Äther eingeleitet. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird von einer flockigen Abscheidung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein hellgefärbtes, dickes Öl zurück, welches ebenfalls mit großer Zähigkeit die letzten Reste Äther zurückhält. Nach monatelangem Stehen kristallisiert es teilweise durch. Der Schmelzpunkt der durch Abpressen auf einer Tonplatte vom Öl befreiten Kristalle liegt bei 62°.

6-Chlor-hemipinsäure-anhydrid.

4 *g* Dimethoxy-anthranil-karbonsäure wurden mit 4 *g* Ätzkali in 25 cm^3 Wasser auf die übliche Art verseift. Die erkaltete Lösung wurde unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert, 1·3 *g* Natriumnitrit zugefügt und nach einiger Zeit der Überschuß an salpetriger Säure zerstört. Auf Zusatz von Kochsalz und Naturkupfer C trat eine nicht sehr lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wurde daher schwach erwärmt. Da auch nach längerem Stehen kein Niederschlag aufgefallen war, wurde vom Kupferpulver abfiltriert und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein brauner Rückstand, der durch Waschen mit Eisessig gereinigt wurde. Ausbeute 2·5 *g*. Aus siedendem Eisessig umkristallisiert, wurde das Anhydrid in schönen, etwas gelblich gefärbten Nädelchen erhalten. Schmelzpunkt 165—166°.

4·760 *mg* Substanz (bei 100° getr.): 8·603 *mg* CO_2, 1·400 *mg* H_2O
0·1457 *g* „ („ 100° „): 0·0880 *g* AgCl (nach Carius)
0·1450 *g* „ („ 100° „): 0·2845 *g* AgJ (nach Zeisel)
$C_{10}H_7O_5Cl$ (Anhydrid): C 49·48, H 2·91, Cl 14·62, OCH_3 25·58
$C_{10}H_9O_6Cl$ (Säure): C 46·06, H 3·48, Cl 13·61, OCH_3 23·81
Gef. C 49·29, H 3·29, Cl 14·94, OCH_3 25·92%.

6-Brom-hemipinsäure-anhydrid in analoger Weise dargestellt (diazotiert in stark schwefelsaurer Lösung, Zusatz von Bromkalium und Naturkupfer C) erwies sich identisch mit dem von F. Faltis und K. Zwerina l. c. auf anderem Wege dargestellten Produkt (Mischschmelzpunkt). Nur ist die Ausbeute hier eine sehr unbefriedigende (— 25%). Der daraus mit Diazomethan bereitete Ester kristallisierte bald vollständig durch, schmolz bei 52—53° und war wieder identisch mit dem früher beschriebenen, durch Methylieren mit Dimethylsulfat erhaltenen 6-Brom-hemipinsäure-dimethylester.

6-Oxy-hemipinsäure. (V.)

1 *g* reine, kristallisierte Diazo-hemipinsäure wird in 30 cm^3 Wasser suspendiert und am Wasserbad erwärmt; bei 85—90° tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die unter Einhaltung der Temperatur von 90° (gemessen in der Lösung) bis zum vollständigen Verschwinden der Diazo-hemipinsäure anhält. Die Lösung ist schließlich braunrot gefärbt; sie wird nach dem Erkalten sofort erschöpfend ausgeäthert, u. zw. mit Äther, der auf folgende Art gereinigt worden ist: Eine Kaliumkugel und

ein gleich großes Natriumstück werden unter Petroleum zusammengeknetet. Die flüssige Legierung wird in 1 *l* Äther gebracht, der vorher mit Wasser fast gesättigt worden war. Unter lebhafter Reaktion, die den Äther beinahe bis zur Siedetemperatur bringt, werden alle Superoxyde zerstört. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Verjagen des Äthers verbleibt ein rotbrauner fester Rückstand, der mit Eisessig verrieben und abgepreßt wird. Der größte Teil des Farbstoffes geht hiebei in Lösung, das so erhaltene Produkt wiegt 0·735 *g*, d. i. 76% der theoretischen Ausbeute. Die Substanz kristallisiert aus Eisessig, in dem sie nicht unbeträchtlich löslich ist, beim Einengen in etwas rötlich gefärbten schönen Nadeln. Der Schmelzpunkt ist sehr von der Raschheit des Erhitzens abhängig: bei sehr raschem Erwärmen tritt bei 167° stürmische Zersetzung der Substanz ein (wahrscheinlich CO_2-Abspaltung). Bei langsamer Temperatursteigerung beobachtet man bei 194—196° ruhiges Durchschmelzen, nach Erweichen bei 175° und geringem Blasenwerfen bei 185°.

Die kristallisierte Oxy-hemipinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid, wie erwähnt, eine intensive blauviolette Färbung.

4·385 *mg* Substanz (aus Eisessig, bei 100° getr.): 7·850 *mg* CO_2, 1·640 *mg* H_2O
4·200 *mg* „ („ „ „ 100° „): 7·530 *mg* CO_2, 1·650 *mg* H_2O
4·749 *mg* „ (Rohprodukt, „ 100° „): 8·650 *mg* CO_2, 1·740 *mg* H_2O
0·1578 *g* „ (aus Eisessig, „ 100° „): 0·3098 *g* AgJ (nach Zeisel).

$C_{10}H_{10}O_7$ (Säure). Ber. C 49·57, H 4·16, OCH_3 25·63%.
$C_{10}H_8O_6$ (Anhydrid). Ber. C 53·56, H 3·60, OCH_3 27·69%.
Gef. C 48·82, 48·90, 49·68; H 4·18, 4·40, 4·10; OCH_3 25·94%.

3,4,6-Trimethoxy-phthalsäure.

0·75 *g* Oxy-hemipinsäure werden in absolutem Methylalkohol gelöst und mit Diazomethan (aus 7 cm^3 Nitroso-methylurethan) vollständig aufmethyliert. Das Methylierungsprodukt war ein dickes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Substanz wurde daher durch Lösen in Alkohol, Hinzufügen des Zwei- bis dreifachen der berechneten Menge 2 n. Kalilauge, Abdestillieren des Alkohols und dreistündiges Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbad verseift. In der kalten Lösung trat auf Zusatz von konz. Salzsäure nur eine geringe Trübung auf. Die trübe Lösung wurde nun ausgeäthert: der geringe Rückstand der Ausätherung kristallisierte, mit Alkohol verrieben, durch. Aus der wässerigen Lösung schied sich inzwischen eine größere Menge bräunlicher durchsichtiger Kristalle aus; durch Einengen des Filtrates konnte eine neuerliche Kristallisation erhalten werden. Die verschiedenen Fraktionen erwiesen sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch. Ausbeute 0·6 *g*. Die Säure läßt sich aus Wasser gut umkristallisieren; die so gewonnenen farblosen durchsichtigen Pris-

men enthalten 1 Mol Kristallwasser und schmelzen bei 216 bis 217° ohne Zersetzung.

0·2106 *g* Substanz (im Vakuum gew.-konst.) gaben bei 100° 0·0139 *g* H_2O ab.
$C_{11}H_{12}O_7$. H_2O. Ber. für 1 Mol Kristallwasser: H_2O 6·57%.
Gef. 6·60%.

4·070 *mg* Substanz (bei 100° getr.): 7·710 *mg* CO_2, 1·780 *mg* H_2O
0·1221 *g* „ („ 100° „): 0·3365 *g* AgJ (nach Zeisel).
$C_{11}H_{12}O_7$. Ber. C 51·54, H 4·73, OCH_3 36·34%.
Gef. C 51·66, H 4.89, OCH_3 36·41%.

2,3-Dimethoxy-5-oxy-benzoesäure. (VI.)

Wie schon berichtet, wurde bei den ersten Versuchen zur Darstellung der 4,5-Dimethoxy-hemimellitsäure die Diazohemipinsäure nicht isoliert, sondern das in der früher beschriebenen Weise (unter Vermeidung überschüssiger Mineralsäure) erhaltene Reaktionsgemenge, welches also freie Anhydro-diazohemipinsäure in feiner Verteilung enthielt, sofort zu der auf 70° erwärmten Kupferzyanürlösung (bereitet aus 1 Mol Kupfersulfat) zufließen gelassen. Nach dem Verseifen des Nitrils durch Erhitzen mit Salzsäure wurde durch Ausäthern ein öliges Reaktionsprodukt erhalten, das mit einzelnen schönen Kristallen durchsetzt war. Diese konnten infolge ihrer Schwerlöslichkeit durch Waschen mit Alkohol vom Öl befreit werden. Beim Umkristallisieren des öligen Anteiles unter Zusatz von Tierkohle konnte als schwerer löslicher Anteil dieselbe Substanz herausgeholt werden. Die erwartete Trikarbonsäure selbst fällt erst nach starkem Einengen auf Zusatz von konz. Salzsäure aus. Auch durch Überführung des Säuregemisches in die Bariumsalze durch Behandeln mit überschüssigem Bariumkarbonat kann man eine Trennung erzielen, indem in den leichter löslichen Bariumsalzanteilen die Dimethoxy-oxy-benzoesäure angereichert ist. So konnte bis zu 20% von diesem Nebenprodukt erhalten werden. Ein ähnliches Resultat wurde auch erzielt, als einmal die Diazotierung der Anhydro-amino-hemipinsäure in salzsaurer Lösung (unter Anwendung 1 Mols überschüssiger Salzsäure) durchgeführt und dieses Reaktionsprodukt der Kupferzyanürlösung zugesetzt wurde. Nach dem Umkritallisieren aus Wasser, wodurch sie in schönen Tafeln erhalten wurde, schmolz die Substanz bei 186—188°; die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

0·0804 *g* Substanz (Rohprodukt, bei 100° getr.) verbr. z. Neutr. 4·67 *cm*³ KOH ($f = 0·09281$)
0·0631 *g* Substanz (Rohprodukt, bei 100° getr.) verbr. z. Neutr. 3·51 *cm*³ KOH ($f = 0·09281$)
4·243 *mg* Substanz (umkrist., bei 100° getr.): 8·480 *mg* CO_2, 1·935 *mg* H_2O
3·970 *mg* „ („ „ 100° „): 7·920 *mg* CO_2, 1·910 *mg* H_2O
0·1377 *g* „ („ „ 100° „): 0·3275 *g* AgJ (nach Zeisel).
$C_9H_{10}O_5$. Ber. CO_2H, 22·72, C 54·52, H 5·09, OCH_3 31·32%.
Gef. CO_2H 24·26, 23·24; C 54·51, 54·41; H 5·10, 5·38;
OCH_3 31·42%.

2, 3, 5-Trimethoxy-benzoesäure.

Bei der Methylierung der eben besprochenen Säure mit überschüssigem Diazomethan wurde nach dem Abdestillieren des Äthers wieder ein helles Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bewegen war. Es wurde daher in der üblichen Weise mit 2 n. Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern der Salzsäure einen dicken Brei weißer Nadeln. Die Substanz konnte aus Benzol oder Wasser umkristallisiert werden; in beiden Fällen erhält man schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102°.

4·560 *mg* Substanz (im Vakuum gew.-konst.): 9·490 *mg* CO_2, 2·370 *mg* H_2O
0·1162 *g* „ („ „ „ „): 0·3867 *g* AgI (nach Zeisel)
0·0789 *g* „ („ „ „ „): verbr. z. Neutr. 2·60 *cm*³ KOH ($f = 0·1424$).

$C_{10}H_{12}O_5$. Ber. C 56·58, H 5·71, OCH_3 43·87, CO_2H 21·22%.
Gef. C 56·76, H 5·82, OCH_3 43·96, CO_2H 21·12%.

Kondensationsversuche mit Jod- bzw. Bromhemipinsäureester und dem Natriumsalz des *p*-Oxy-benzoesäureesters nach Ullmann.

0·167 *g* Natrium wurden in wenigen *cm*³ absoluten Methylalkohols aufgelöst; dann wurden 2·83 *g* *p*-Oxy-benzoesäureester (1·11 *g* dem Natrium äquivalent, der Rest als Flußmittel) eingetragen und die Lösung zur äquivalenten Menge Jod-hemipinester (2·66 *g*) gegossen, die sich in einem kleinen weithalsigem Rundkölbchen befand; das Gemisch wurde unter Feuchtigkeitsabschluß vorsichtig im Vakuum unter schwacher Erwärmung zur Trockene eingedampft. Nach Zusatz von 0·1 *g* Naturkupfer C und ebensoviel Kupferazetat wurde die Temperatur langsam von 120 auf 180° gesteigert, worauf bei dieser Temperatur 3—4 Stunden gehalten wurde. Gesamterhitzungsdauer 7—8 Stunden. Die Aufarbeitung geschah wie bei analogen, bereits beschriebenen Kondensationsversuchen. Als Ausätherungsrückstand (nach Entfernen des in Lösung gegangenen *p*-Oxybenzoesäureesters durch Rückschütteln mit Lauge) wurden 0·93 *g* einer kristallinen Masse vom Schmelzpunkt 35—37° erhalten, die fast halogenfrei war. Der so gewonnene Ester wurde mit alkoholischer Lauge verseift und die abgekühlte alkalische Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert; hiebei fiel ein dichter weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde; das Filtrat wurde erschöpfend ausgeäthert. Insgesamt konnten so 80—90% an freier Säure (bezogen auf den Ester) gewonnen werden.

Die Säure wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und schmolz hierauf bei 181°. Der Mischschmelzpunkt mit der gleichzeitig hergestellten 3, 4-Dimethoxy-1, 1′-Diphenyläther-5, 6, 4′-Trikarbonsäure VIII, Schmelzpunkt 238°, zog sich von 160 bis 180° hinauf. Die beiden Substanzen waren also verschieden. Orien-

tierende Analysen des Rohproduktes hatten gezeigt, daß im verseiften Reaktionsprodukt auf eine Methoxylgruppe ein Karboxyl entfallen muß:

0·1531 *g* Substanz 0·2244 *g* AgJ (nach Zeisel)
0·0516 *g* „ verbr. z. Neutr. 6·75 *cm*³ KOH ($f = 0·04754$).
Gef.: OCH_3 19·36, CO_2H 27·99%.

Es war also die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß bei der Kondensation von Jodhemipinsäureester Abspaltung einer Karboxylgruppe aus VIII nicht zu vermeiden war, die sonst erst bei der Behandlung von VIII mit siedender Jodwasserstoffsäure eintritt. Dagegen sprachen die Verbrennungswerte der gereinigten Säure und vor allem das Verhalten des Norproduktes, welches bei der Methoxylbestimmung entstand. Es war in der Jodwasserstoffsäure leicht löslich, mußte daher durch Ausäthern gewonnen werden und zeigte keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Es schmolz bei 205° und gab mit *p*-Oxy-benzoesäure gemischt keine Schmelzpunktdepression. Die Säure vom Schmelzpunkt 181° war also Anissäure:

0·1077 *g* Substanz (bei 100° getr.) 0·2467 *g* CO_2, 0·0492 *g* H_2O
0·1751 *g* „ („ 100° „) 0·4011 *g* CO_2, 0·0793 *g* H_2O
0·1177 *g* „ („ 100° „) 0·1751 *g* AgJ (nach Zeisel)
0·0457 *g* „ („ 100° „) verbr. z. Neutr. 6·15 *cm*³ KOH ($f = 0·04754$).
$C_8H_8O_3$ (Anissäure). Ber. C 63·13, H 5·30, OCH_3 20·40, CO_2H 29·60%.
$C_{16}H_{14}O_7$ (Dikarbonsäure VIII—CO_2). Ber. C 60·36, H 4·44, OCH_3 19·50, CO_2H 28·30%.
Gef. C 62·47, 62·47; H 5·11, 5·07; OCH_3 19·65, CO_2H 28·80%.

Um vollständig sicher zu gehen, stellten wir aus der gereinigten Säure durch dreistündiges Erhitzen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure den Ester dar. Zwei Drittel des Methylalkohols wurden abdestilliert, der Rest in kaltes Wasser gegossen und das Ganze mit Soda alkalisch gemacht. So wurde als Rückstand der sofort vorgenommenen Ausätherung eine gelbliche Kristallmasse vom scharfen Schmelzpunkt 46—47° und dem charakteristischen Geruch des Anisesters gewonnen.

Unter der Annahme, daß der Anissäureester seine Bildung der in der Einleitung angeführten Reaktion *A* verdankt, berechnet sich die Gesamtausbeute an diesem Ester, bezogen auf das Natriumsalz des *p*-Oxybenzoesäureesters, auf 97%. In diese Berechnung ist der Schwund an Anisester einbezogen, der, wie zwei Versuche ergaben (s. unten), 0·24 *g* im Mittel beträgt. Der Ester ist nämlich unter den Bedingungen der Kondensation sehr stark flüchtig.

Die mit Äther ausgekochten Kondensationsrückstände wurden mit 2 n. Lauge verseift; die aus der angesäuerten Lösung isolierte, sehr unreine Substanz gab mit Eisenchlorid die charakteristische ‚blauviolette Farbenreaktion der Oxyhemipinsäure.

Die gleichzeitig unter denselben Bedingungen durchgeführte Kuppelung von 2·25 *g* Bromhemipinester, 0·158 *g* Na

und 2·80 *g* *p*-Oxybenzoesäureester, wovon also 1·05 *g* als Natriumsalz vorlagen, lieferte nach Abdestillieren des Äthers, der zum Auskochen der Reaktionsmasse verwendet worden war, einen stark gefärbten, etwas verschmierten Rückstand von 1·437 *g*. Nach der wie üblich durchgeführten Verseifung konnte durch Ansäuern mit Salzsäure 0·25 *g* Substanz gewonnen werden; die erschöpfende Ausätherung der Mutterlauge lieferte nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser weitere 0·63 *g* Säure. Die beiden Fraktionen waren nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch. Ein gemeinsames Umkristallisieren lieferte ein Produkt, das nach Erweichen bei 226° bei 236—237° klar unter ganz schwachem Blasenwerfen schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit der von K. Zwerina (l. c.) früher dargestellten Säure VIII zeigte keine Depression. Die Ausbeute betrug 35%.

Da die Kondensation von Bromhemipinester zwar ein brauchbares Ergebnis geliefert hatte, die Ausbeute aber noch immer zu wünschen übrigließ, wurde nun unter den in der Arbeit von F. Faltis und K. Zwerina angegebenen milderen Bedingungen gearbeitet. Tatsächlich zeigte sich, daß bei dieser Arbeitsweise die Ausbeute an Säure VIII wesentlich ansteigt (auf ca. 50%) und daß in geringer Menge auch hier Anissäure nachgewiesen werden kann (korr. gegen 30%).

3·25 *g* Bromhemipinester wurden mit 0·391 *g* K und 3·759 *g* *p*-Oxybenzoesäureester (1·52 *g* als Kaliumsalz vorliegend) in wenig absolutem Methylalkohol aufgelöst und zur Trockene eingedampft. Nach Zugabe des Katalysators wurde bloß 3 Stunden im Ölbad von 150—170° erhitzt. Die Aufarbeitung war die gleiche wie früher. Das isolierte Kondensationsprodukt war bräunlich gefärbt und kristallisierte nach Verreiben mit Methylalkohol teilweise durch. Die Kristalle wurden abgesaugt und schmolzen nach dem Waschen mit Methylalkohol bei 100—103° (1·64 *g*). Die Verseifung des kristallisierten Anteiles wurde mit alkoholischer Lauge wie gewöhnlich durchgeführt und führte zu 1·3 *g* Säure vom Schmelzpunkt 226—227°. Beim Umlösen aus Wasser schied sich zuerst ein gelbes, dickes Öl ab, das bald kristallinisch erstarrte. Schmelzpunkt 235—238°, identisch mit Säure VIII. Sie kristallisiert, wie früher berichtet, mit 2 Mol Wasser und geht bei 100° in das Anhydrid über.

Die Mutterlauge von den Kristallen wurde getrennt verseift. Ausbeute 0·128 *g* vom Schmelzpunkt 150°, im wesentlichen Anissäure, da nach dem Behandeln mit siedender Jodwasserstoffsäure nur *p*-Oxybenzoesäure gewonnen werden konnte.

Die sauren Mutterlaugen beider Verseifungen wurden erschöpfend ausgeäthert. Ausbeute 0·675 *g*. Das erhaltene Säuregemisch wurde aus Wasser umkristallisiert. Nach einiger Zeit schieden sich schwere Öltropfen ab, die nach 2 Tagen erstarrten und sich als Säure VIII erwiesen. (0·4 *g* vom Schmelzpunkt 225 bis 226°); der leichte, auf der Oberfläche der Lösung schwim-

mende Anteil (0·2 *g*) war Anissäure, wie durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwiesen werden konnte.

Ein Kondensationsversuch mit Jodhemipinester und dem Kaliumsalz des *p*-Oxybenzoesäureesters unter den gleichen Bedingungen lieferte wieder ausschließlich Anisester. Abschließend kann also gesagt werden, daß Jodhemipinester bei der Kondensation nach U l l m a n n nie das gewünschte Produkt VIII liefert.

Die Blindversuche, deren Ergebnisse bereits in der Einleitung behandelt sind, verliefen wie folgt:

Zuerst sollte festgestellt werden, ob und inwieweit das Natriumsalz des *p*-Oxybenzoesäureesters, für sich allein auf höhere Temperatur erhitzt, verändert wird: 0·304 *g* *p*-Oxybenzoesäureester wurden in einer Lösung von 0·040 *g* Na in absolutem Methylalkohol (entsprechend 0·265 *g* Ester) aufgelöst und im Vakuum unter Feuchtigkeitsabschluß eingedampft. Dann wurde das Gemisch 3 Stunden lang im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde im Wasser aufgenommen, wobei nicht alles in Lösung ging: 0·015 *g* des überschüssig angewandten Esters wurden so mit dem richtigen Schmelzpunkt zurückgewonnen. In das Filtrat wurde 1 Stunde lang Kohlensäure eingeleitet, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der nach dem Trocknen 0·105 *g* wog. Durch Ausätherung der Mutterlauge wurden weitere 0·152 *g* gewonnen. Ätherrückstand sowie Fällung waren nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt reiner *p*-Oxybenzoesäureester. Die Differenz von 0·032 *g* auf die ursprüngliche Einwaage dürfte, abgesehen von unvermeidlichen Verlusten bei der Aufarbeitung, dem Wegdestillieren von *p*-Oxybenzoesäureester zuzuschreiben sein, der unter den Versuchsbedingungen merklich flüchtig ist. Es war also hier der ganze *p*-Oxybenzoesäureester unverändert zurückgewonnen worden.

Ein anderes Bild ergab ein Blindversuch unter Zugabe von Katalysator, Ansatz 0·174 *g* Na, 2·137 *g* *p*-Oxybenzoesäureester (also 0·987 *g* im Überschuß), 0·1 *g* Naturkupfer *C*, 0·1 *g* Kupferazetat; die Temperatur durch 4 Stunden von 120—180° langsam gesteigert, dann 3—4 Stunden bei 180° erhalten. Hier konnten nach der bei den Kondensationsversuchen beschriebenen Aufarbeitungsart als laugenunlösliche Substanz 0·1 *g* Anisester vom Schmelzpunkt 45° isoliert werden. Die Ausbeute an diesem Ester betrug also unter Berücksichtigung des Schwundes 0·34 *g*, d. i. 27%, bezogen auf den als Natriumsalz vorliegenden *p*-Oxybenzoesäureester. Daher ist wohl der Schluß berechtigt, daß Jodhemipinester, bei dessen Gegenwart die Ausbeute an Anisester gegen 100% beträgt, wesentlich an der Bildung von Anissäuremethylester beteiligt ist. Im übrigen wurde bei der restlichen Aufarbeitung *p*-Oxybenzoesäure bzw. *p*-Oxybenzoesäureester erhalten, während andere Substanzen nicht gefunden werden konnten.

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, die den Verlust an Anisester bzw. *p*-Oxybenzoesäureester durch Abdestillieren aus dem Reaktionsgefäß während der Kondensation bestimmen sollten: Von 0·1731 *g* *p*-Oxybenzoesäureester waren nach achtstündigem Erhitzen von 120 bis 180° in einem kleinen Kolben derselben Größe und Art, wie er bei den Kondensationen benützt wurde, noch 0·1087 *g* vorhanden. 0·0644 *g* waren also wegsublimiert.

Beim Anisester (Einwaage 1·6 *g*) betrug der Verlust einmal 0·21 *g*, bei einem zweiten Versuch 0·27 *g*, im Mittel 0·24 *g*.

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XIII. Nomenklatur, Strukturfragen

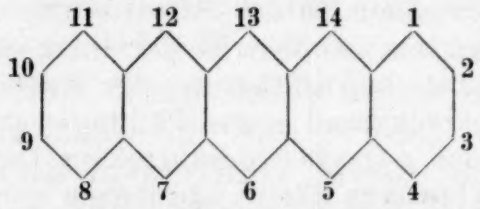
Von

Ernst Philippi

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

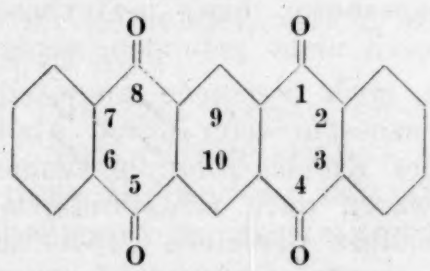
(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Seit R. Seka und Mitarbeiter[1] die IX.—XII. Mitteilung über dieses Gebiet veröffentlichten, sind unsere Arbeiten wieder weitergegangen. Was vor allem die Nomenklaturfrage des Systems betrifft,



(I)

nämlich die Umänderung der Bezeichnung lin. Dinaphthanthrazen in lin. Pentazen, so sprachen hiefür folgende Gründe: In meiner ersten Mitteilung über das Dichinon im Jahre 1911 habe ich dieses lin. Diphthaloylbenzol genannt, während bald darauf R. Scholl den Namen Phthaloylanthrachinon verwendete. Die anderen auf diesem Gebiete arbeitenden Autoren (Russig, Mills, de Diesbach) wählten die Bezeichnung Dinaphthanthrazen, die auch ich mir in der Folge zu eigen machte. Und zwar mit der oben angegebenen Bezifferung, fortlaufend im Sinne des Uhrzeigers. In seinem Standardwerk: „Das Anthrazen und die Anthrachinone" (Verlag G. Thieme, Leipzig 1929, S. 601 ff.) bringt nun J. Houben an erster Stelle die zweifellos richtigere Benennung Dibenzanthradichinon und beziffert unter Zugrundelegung des Anthrazen-Ringsystems



(II)

2, 3, 6, 7-Dibenzanthradichinon-(1, 4, 5, 8).

Wenn auch diese Bezeichnung sicher richtig ist, so erscheint sie mir doch umständlich und hat den Nachteil, daß sie eine

[1] Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 519, 619, 627, 637, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *135*, 1926, S. 519, 619, 627, 637. Frühere Mitteilungen siehe dort.

Umänderung der Bezifferung aller bisher bekannten Derivate beinhaltet. Um hier einen Ausweg zu schaffen, setzte ich mich mit meinem Lehrer R. Scholl und den Herren J. Houben und de Diesbach in Verbindung und schlug den Namen lin. Pentazen mit der alten Bezifferung wie Formel I vor. Ich fand die Zustimmung aller drei Genannten und sagte mir Herr Houben zu, in einer eventuellen Neuauflage seines Buches diesen Namen in erster Linie zu gebrauchen.

Hinsichtlich der Stabilitätsverhältnisse des Grundkohlenwasserstoffes $C_{22}H_{14}$, des lin. Pentazens, habe ich bereits vor 15 Jahren [2], als ich diese Substanz erstmalig in der Hand hatte, angegeben, daß die Analysen nur dann gut stimmen, wenn man das frische, durch Destillation des Tetra-Hydropentazens über Kupferwolle gewonnene Produkt vom F. P. 270—271° unmittelbar nach seiner Darstellung analysiert. Von der gleichen Substanz nach mehrwöchigem Aufbewahren ausgeführte Analysen lieferten aber zu niedrige Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte. Dieses merkwürdige Verhalten, bei dem anscheinend keine Oxydation stattfindet, denn dann hätten ja sowohl C- wie H-Werte sinken müssen und die Summe hätte nicht mehr 100% ausmachen können, schien mir einer Nachprüfung wert zu sein. Es wurde daher das lin. Pentazen nochmals auf dem gleichen Wege dargestellt, nämlich durch Destillation des Tetrahydropentazens im luftfreien Kohlendioxydstrom über Kupferwolle. Wieder schieden sich alsbald im kalten Teil des Rohres, knapp hinter dem Kupfer prachtvolle, stark violett fluoreszierende Kristalle ab. Diese werden von den nachfolgenden Substanzmengen, welche sich kristallinisch abscheiden, überdeckt, so daß am Ende der Destillation eine rote bis violette, äußerst harte Kruste im Rohr vorhanden ist. Die Röhre wird knapp hinter dem Kupfer abgesprengt, die Substanz fein pulverisiert und aus heißem Benzol umkristallisiert. Hiebei ist auffällig, daß sich ein Teil der Substanz anscheinend leicht und farblos in Benzol löst, dem Lösungsmittel lediglich eine prächtige, violette Fluoreszenz erteilend, während sich der Rest bedeutend langsamer unter intensiver Rotfärbung löst. Wird die rote Lösung dann abgekühlt, so verschwindet die Rotfärbung unter Abscheidung eines fast farblosen, höchstens schwach gelblichen Körpers. Die Ausbeuten sind bei vorsichtiger Destillation sehr gut, aus 0·5 *g* Tetrahydropentazen 0·46 *g* Pentazen vom F. P. 270—271°. Das Pentazen löst sich auch in reichlichen Mengen Chloroform und zeigt die Lösung im durchfallenden Lichte eine olivgrüne, im auffallenden eine braune Färbung. Beim Erkalten scheiden sich kleine, lanzettförmige, oft gekreuzte Kristalle ab.

Die Analyse ergab:

3·409 *mg*: 11·855 *mg* CO_2, 1·643 *mg* H_2O
3·486 *mg*: 12·137 *mg* CO_2, 1·673 *mg* H_2O.

[2] Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *123*, 1914, S. 379.

Ber. für $C_{22}H_{14}$: C 94·92, H 5·07%.
Gef.: C 94·84, 94·95; H 5·39, 5·37%.

Da die Summe der C- und H-Werte 100·23% bzw. 100·32% betrug, so scheint der immerhin an der zulässigen Fehlergrenze befindliche Wasserstoffwert doch durch Analysenfehler bedingt zu sein. Das Präparat wurde in einem Wägegläschen mit Korkstopfen elf Monate aufbewahrt (nicht Exsikkator) und dann neuerdings analysiert[3]:

I. 4·296 *mg*: 14·831 *mg* CO_2, 2·205 *mg* H_2O
II. 3·659 *mg*: 12·640 *mg* CO_2, 1·929 *mg* H_2O
III. 2·212 *mg*: 7·632 *mg* CO_2, 1·192 *mg* H_2O
IV. 4·900 *mg*: 16·868 *mg* CO_2, 2·582 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{22}H_{14}$: C 94·92, H 5·07%.
Ber. für $C_{22}H_{16}$: C 94·24, H 5·76%.
Gef. I.: C 94·15, H 5·74%
II.: C 94·22, H 5·90%
III.: C 94·10, H 6·03%
IV.: C 93·89, H 5·90%.

Also diesmal eine Summe von 99·89%, 100·12%, 100·13% und 99·79% und abermals das Ansteigen von Wasserstoff bis zu dem für einen Dihydrokörper berechneten Wert, ohne daß merkliche Mengen von Sauerstoff eingetreten wären. Allerdings hatte sich die Substanz leicht gelblich gefärbt. Woher diese Wasserstoffzunahme stammt, kann ich nicht erklären, ich möchte nur bemerken, daß kürzlich Schlenk[4] und Wieland[5] ebenfalls Fälle beobachteten, bei denen sich freie Radikale durch unerklärliche Wasserstoffaufnahme stabilisierten.

Der ursprünglich scharfe F. P. 270—271° war während des Aufbewahrens derart verändert, daß die Substanz sich nun oberhalb 285° zersetzte und ganz unscharf im Bereiche von etwa 300°, je nach der Art des Erhitzens, schmolz, wie dies auch Mills und Mills[6] für ihren Dihydrokörper angeben. Auch die Farbenreaktion mit Schwefelsäure, nämlich hellgelb, dann braunorange, schließlich olivgrün, und mit nitrosylhaltiger Schwefelsäure amethystfarben, dann grün, war identisch mit den Angaben Mills'.

Ohne in theoretische Spekulationen zu verfallen, läßt sich aber jedenfalls die Tatsache buchen, daß das lin. Pentazen ein zwar darstellbarer, aber nicht stabiler Körper ist.

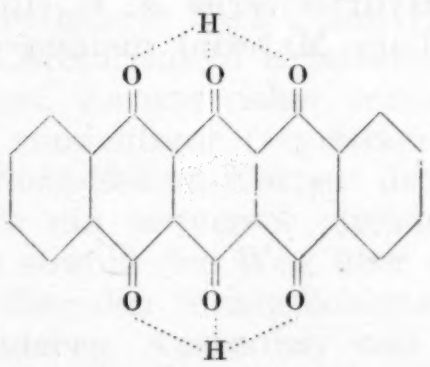
---

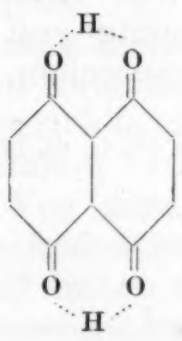
[3] Die Analysen waren in der Weise „blockiert", daß zwischendurch eine dem Charakter und der Zusammensetzung nach möglichst analoge Substanz verbrannt wurde, in diesem Falle Anthrazen. Die bei diesen Testanalysen gefundenen Werte waren: C 94·19, 94·21, 94·25 (ber. $C_{14}H_{10}$: 94·34) und H 5·80, 5·62, 5·68 (ber. 5·66). Also Summe C + H: 99·99, 99·83, 99·93. Damit dürften Analysenfehler nach menschlicher Voraussicht ausgeschlossen sein. Die Analysen I, II und III stammen vom selben Präparat, das anfangs die richtigen oben angeführten Werte ergeben hatte, und zwar I und II nach ca. 11 Monaten, III nach rund 2 Jahren. Analyse IV rührt von einer anderen Darstellung ebenfalls nach rund zweijährigem Aufbewahren her.

[4] Schlenk und Bergmann, Liebig's Ann. *463*, 1928, S. 143.

[5] Wieland, Popper und Seefried, Ber. D. ch. G. *55*, 1922, S. 1816.
Mills und Mills, Soc. *101*, 1912, S. 2204.

Weiteres Licht in die Stabilitätsverhältnisse der lin. Pentazenderivate brachte das Studium des 6, 13-Monochinons und des von Russig[7] beschriebenen angeblichen Trichinons-(5, 6, 7, 12, 13, 14). Über unsere diesbezüglichen Resultate soll in den folgenden Mitteilungen von meinen Mitarbeitern berichtet werden, hier möchte ich nur erwähnen, daß das Monochinon durchaus stabil ist und ebenso wie das Dichinon-(5, 7, 12, 14) gewissermaßen einen Haltepunkt am Wege der Oxydation des Tetrahydropentazens darstellt. Wenn man nämlich die Chromsäureoxydation bis zum Ende führt, gelangt man, ganz gleichgültig von welchem Reduktionsprodukt man ausgeht, stets zum Dichinon, aber niemals weiter, etwa bis zu einem Trichinon. Oxydiert man aber vorsichtig etwa mit geringem Überschuß von Ferrichlorid, so resultiert nicht etwa ein asymmetrisches Monochinon, sondern stets das symmetrische 6, 13-Pentazenchinon, dessen Konstitutionsbeweis schon Mills und Mills[8] durch Spaltung durchführten und das sich durch hohen, aber scharfen Schmelzpunkt zu erkennen gibt. Anderseits hat die Nacharbeitung der Arbeiten von Russig und Hartenstein[9] ergeben, daß ein Trichinon des Pentazens nicht existiert. Es handelt sich um ein Dioxy-dichinon, das bei der Azetylierung und der Hydroxylgruppenbestimmung nach Zerewitinoff einwandfrei 2 Hydroxyle zu erkennen gibt. Eine Oxydation mit Chromsäure zum Trichinon ließ sich nicht erzwingen, unter zu scharfen Bedingungen tritt eher Zerfall des Moleküls ein. Interessant ist, daß dieser Körper auch jeder Reduktion, wie z. B. mit Jodwasserstoff und Phosphor oder durch Destillation über Kupfer, energischen Widerstand entgegensetzt. Was nun die Frage anlangt, welche Sauerstoffe als Chinongruppen und welche als Hydroxyle vorhanden sind, so halte ich diese Diskussion für fruchtlos. Die Synthese spricht ja, wie schon Russig und Hartenstein erwähnen, für asymmetrischen Bau, die große Stabilität für symmetrischen. Ich bin der Ansicht, daß die Bindung der Wasserstoffe durch alle drei Chinongruppen erfolgt, ähnlich wie man ja auch dem Naphthazarin eine symmetrische Struktur zuschreibt[10].





[7] Russig, J. prakt. Chem. *62*, 1900, S. 44.
[8] Soc. *101*, 1912, S. 2194.
[9] Diss. Jena, 1892.
[10] Liebigs Ann. *73*, 1928, S. 462.

In mancher Hinsicht erinnert dieser Körper an das von Scholl und Meyer[11] beschriebene Indochinonanthren, bei dem ja auch je zwei Chinongruppen in nächster Nähe beisammenstehen und das ein recht beständiges Chinhydron zu bilden imstande ist. Die Unlöslichkeit unseres Dioxy-dichinons in Alkalien läßt sich ebenso wie die Unfähigkeit zu weiterer Oxydation eben durch die Nachbarschaft von 4 Chinongruppen und die dadurch bedingten Stabilitätsverhältnisse im gesamten Bau des Pentazenmoleküls erklären. Sagen ja auch Scholl und Meyer (B. 61, 2551, unten): „Man müßte denn annehmen, daß ein solches Anthrahydrochinonderivat durch Valenzbeziehungen der 2 Hydroxyl-Wasserstoffatome zu den benachbarten Karbonylen gegen wässerige Lauge und gewöhnlichen Sauerstoff gefeit sei." Gegen die Annahme eines Chinhydrons in unserem Falle spricht aber die gelbgrüne Farbe unseres Produktes, die nicht viel intensiver ist als die Farbe des Dichinons.

Wir haben also beim lin. Pentazen-Ringsystem immer dann Stabilität zu erwarten, wenn es sich um ein Dihydro- oder Tetrahydroderivat, bzw. ein Mono- oder Dichinonderivat handelt. Das lin. Pentazen selbst ist instabil, ein Hexahydroderivat oder Trichinon existieren überhaupt nicht. Was höhere Hydrierungsstufen anlangt, so konnten wir gelegentlich energischester Reduktion eines Dinitro-dichinons einer Substanz habhaft werden, die scharf bei 227° schmolz und deren Analyse auf ein vollständig aushydriertes Pentazen $C_{22}H_{28}$ stimmte:

3·818 *mg*: 12·697 *mg* CO_2, 3·249 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{22}H_{28}$: C 90·34, H 9·66%.
Gef.: 90·57, 9·52%.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode Rast-Barger erhärtete dieses Resultat:

7·105 *mg* in 120·84 *mg* Kampfer = 7·5°, 7·3°.
Ber. Molgew.: 292·2.
Gef.: 320·9, 329·7.

Es ist mir schließlich eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der I. G. Farbenindustrie A. G. und Herrn Schrauth, Berlin, bzw. der Deutschen Hydrierwerke A. G., Rodleben, für die Überlassung von wertvollem Material meinen ergebensten Dank auszusprechen.

[11] Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 2550.

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XIV. Das Pentazenchinon-6, 13

Von

Franz Hernler und Karl Schnürch

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Das lin. Pentazenchinon wurde bereits von W. H. Mills und M. Mills[1] beschrieben; die Genannten erhielten es sowohl bei der Oxydation ihres sog. α-Tetrahydro-dinaphthanthrazens, als auch des β-Tetrahydro-dinaphthanthrazens, u. zw. als alleiniges faßbares Oxydationsprodukt bei der Oxydation mit Eisenchlorid, neben Dinaphthanthrazen-dichinon bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig. Was nun die beiden Ausgangsmaterialien, nämlich das α- und das β-Tetrahydro-dinaphthanthrazen anlangt, so hat inzwischen Philippi[2] gezeigt, daß das α-Tetrahydro-dinaphthanthrazen von Mills und Mills zu Recht besteht, im β-Produkt vom F. P. 270—271° aber der Stammkohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$, das lin. Pentazen selbst, vorliegt. Da nun eine Oxydation des Kohlenwasserstoffes zum Monochinon ohneweiters einzusehen ist, eine solche des gewiß symmetrisch gebauten Tetrahydro-Kohlenwasserstoffes zum Monochinon mit der durch Spaltung erwiesenen Mittelstellung (6, 13) der Chinongruppe aber eine Umlagerung des ganzen Systems erfordert, so schien die Überprüfung der Mills-Millsschen Versuche wünschenswert. Dies um so mehr, als inzwischen Seka und Sekora[3] durch die bequeme Reduktion des Dichinons mit Zinkstaub und Ammoniak zu einem oder mehreren, nicht näher definierbaren, autoxydablen Reduktionsprodukten gelangt waren, die sicherlich schon einer höheren Reduktionsstufe mit nur mehr 1—2 Sauerstoffen im Molekül entsprechen. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte Seka und Sekora, die mit einem Überschuß an Chromtrioxyd arbeiteten, als ausschließliches Produkt das Dichinon. Es war daher verlockend, zu untersuchen, ob sich nicht bei vorsichtiger Oxydation mit Ferrichlorid doch auch aus dem Seka-Sekora-Körper das Monochinon erhalten ließe. Hier stünde ein bequemer zugänglicher Weg zum Monochinon offen, denn sowohl der Weg über den Tetrahydrokörper als noch mehr der über den Stammkohlenwasserstoff haben den Nachteil der schlechteren Ausbeuten und der Einschränkung, daß die

[1] Journ. Chem. Soc. London *101*, 1912, S. 2194.

[2] Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 377, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *123*, 1914, S. 23.

[3] Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 526, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *135*, 1926, S. 500.

Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor im Einschlußrohr und die Destillation über reduziertes Kupfer nur ein Arbeiten im kleinen Maßstab erlauben. Überdies sind beide Reaktionen recht energische Eingriffe, bei denen im Falle des Vorhandenseins von Substituenten Komplikationen zu befürchten sind.

Gerade das Monochinon und das Studium seiner Darstellungsmöglichkeiten erschien uns aber äußerst wichtig. Bildet doch diese Substanz, wie schon Mills und Mills erkannt haben, den Schlüssel zu Konstitutionsaufklärungen in der Pentazenreihe. Es läßt sich nämlich durch Kalischmelze relativ leicht in zwei Moleküle β-Naphthoesäure spalten.

Wir gingen also daran, alle drei Wege zu überprüfen, nämlich die Oxydation des Tetrahydropentazens, des Pentazens selbst und des autoxydablen Seka-Sekora-Körpers (wie wir ihn nennen wollen) zum 6, 13-Pentazenchinon.

Über die Oxydation des Tetrahydropentazens können wir uns kurz fassen: sie wurde mit der 20fachen Menge Eisenchlorid in siedendem Eisessig bewerkstelligt und verlief genau nach den Angaben von Mills und Mills. Das mehrfach aus Pyridin umkristallisierte Produkt zeigte schließlich den F. P. 383—384° (unkorr.) und war, wie die Analyse ergab, noch immer nicht ganz rein:

1·835 *mg*: 5·673 *mg* CO_2, 0·657 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{22}H_{12}O_2$: C 85·70, H 3·93%.
Gef.: C 84·31, H 4·01%.

Anscheinend sind noch immer kleine Mengen von Dichinon beigemengt. Auch die Ausbeute ließ zu wünschen übrig, da bei dem öfteren Umkristallisieren sich Verluste nicht vermeiden lassen.

Die Oxydation des Pentazens selbst scheint schwerer vonstatten zu gehen. Als wir zuerst mit dem 15fachen Gewicht wasserfreien Eisenchlorids oxydierten, erhielten wir ein Produkt mit wesentlich höherem Kohlenstoffgehalt (C = 91·15, H = 4·61%).

Die Vakuumsublimation zeigte, daß es nicht einheitlich war. Neben den schönen, gelben Nadeln des Monochinons sah man deutlich dunkelviolette kleine rhombische Plättchen. Erst die Wiederholung der Oxydation mit einem größeren Überschuß von Eisenchlorid führte zum Ziel. Nunmehr ergab die Sublimation einheitliche gelbe Nadeln, die gute Analysenwerte lieferten:

3·807 *mg*: 11·963 *mg* CO_2, 1·306 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{22}H_{12}O_2$: C 85·70, H 3·93%.
Gef.: C 85·70, H 3·84%.

Die besten Resultate ergab der Seka-Sekora-Körper. Hier oxydierten wir mit der 25fachen Menge Eisenchlorids und ließen die Reaktion etwa 6 Stunden laufen. Das Rohprodukt wog etwa zwei Drittel des Ausgangsmaterials und zeigte den F. P. 374°

(unkorr.), nach nur einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin hatten wir schon ein ziemlich reines Präparat vom F. P. 384° in Händen (C = 85·20, H = 4·21%). Dieses Produkt wurde sublimiert und zeigte dann den äußerst scharfen F. P. 382° (unkorr.). Seine Analyse ergab:

2·855 *mg*: 8·972 *mg* CO_2, 0·982 *mg* H_2O.

Ber. für $C_{22}H_{12}O_2$: C 85·70, H 3·93%.
Gef.: C 85·71, H 3·85%.

Die Eigenschaften des Pentazenchinons haben bereits Mills und Mills beschrieben, namentlich die prachtvollen Färbungen bei der Lösung in Schwefelsäure und die Nichtreduzierbarkeit mit Zinkstaub in Alkali und mit Hydrosulfit. Was den F. P. der reinen Substanz anlangt, so fanden wir 393° (korr.), während Mills und Mills 388—389° (korr.) angeben.

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XV. Das 6, 13-Dioxypentazendichinon-5, 7, 12, 14

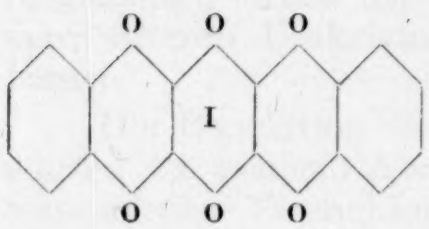
Von

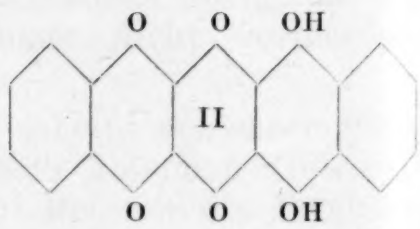
Franz Hernler und Otto Sommer

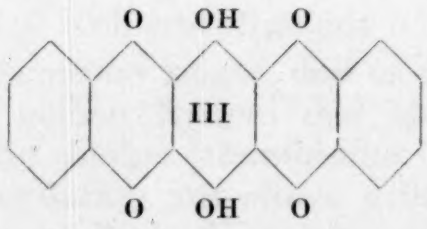
Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Der Zweck vorliegender Arbeit war, zwischen den widersprechenden oder zum mindesten nicht klaren Angaben Russigs[1] und Hartensteins[2] eine Entscheidung zu fällen. Es handelt sich um das, bei der Rufikondensation von 1, 4-Dioxynaphthalin-2-karbonsäure entstehende Pentazenderivat, dem Hartenstein die Struktur eines lin. Pentazentrichinons-(5, 6 7, 12, 13, 14), (Formel I) $C_{22}H_8O_6$ zuweist, während Russig auf Seite 77 seiner Abhandlung der Ansicht ist, daß der bei der freiwilligen Oxydation der genannten Säure an der Luft oder in alkalischer Lösung entstehende Körper ein Dioxy-pentazen-dichinon (Formel II) darstelle, während er auf Seite 48 und 49 den bei der Rufikondensation mit Schwefelsäure entstehenden Körper als Pentazentrichinon anspricht. Der Grund für diese







verschiedenen Auffasungen lag hauptsächlich darin, daß Hartenstein keine Azetylierung und Lösung in Alkali erreichen konnte, während Russig ein Diazetylprodukt und angeblich ein schwer lösliches, orangefarbiges Natriumsalz erhalten konnte. Russig berichtet überdies noch auf Seite 47 über ein vielleicht existierendes Tetraoxymonochinon, $C_{22}H_{12}O_6$, das in Form eines grünen Körpers, den er bei der Reinigung entfernte, vorliegen könnte. Seither hat niemand mehr über dieses Thema

[1] Russig, J. prakt. Chem. 62, 1900, S. 45 ff.
[2] Hartenstein, Diss., Jena 1892, S. 6, 7, 8.

gearbeitet. J. Houben[3] referiert in seinem Buche auf Seite 607 in dem Sinne, daß das symmetrische lin. Pentazentrichinon, als von Russig dargestellt, bekannt sei.

Wir haben die Arbeiten von Russig und Hartenstein wiederholt und stellen folgendes fest: Die Angaben genannter Forscher hinsichtlich der Darstellung der 1, 4-Dioxy-naphthalin-2-karbonsäure und ihres Verhaltens bei der Rufikondensation mit Schwefelsäure bestehen zu Recht. Wir konnten lediglich eine kleine Verbesserung bei der Darstellung des Kaliumsalzes — das sich besser eignet wie das Natriumsalz — feststellen. Was aber die Konstitution des in Frage stehenden Pentazenderivates anlangt, so konnten wir einwandfrei beweisen, daß es sich nicht um ein Trichinon, sondern um ein Dioxydichinon handle, wie aus der Entstehung eines Diazetylproduktes und der Hydroxylgruppenbestimmung nach Zerewitinoff wohl einwandfrei hervorgeht. Über die Gründe, die uns veranlassen, der Substanz die symmetrische Struktur eines lin. 6, 13-Dioxypentazendichinons-5, 7, 12, 14 (Formel III) zuzuweisen (soweit es überhaupt Sinn hat, eine bestimmte Stellung der Wasserstoffatome anzunehmen), hat Philippi in einer vorstehenden Abhandlung (zur Kenntnis der Pentazenreihe XIII) berichtet. Hier möchten wir nur auf die von vornherein nicht vorauszusehende Tatsache hinweisen, daß auch bei der reduzierenden Azetylierung dasselbe Diazetylprodukt entsteht. Dies spricht dafür, daß die Wahrscheinlichkeit der Existenz des oben erwähnten, von Russig vermuteten Tetraoxymonochinons recht gering ist. Daß die Reduktion auch mit scharfen Mitteln, wie Jodwasserstoff und Phosphor, oder Destillation im Wasserstoffstrome über Kupfer versagt, spricht denn doch dafür, daß die Hauptschwierigkeiten einer Reduktion schon im ersten Stadium bestehen. Ein Tetraoxykörper würde ja in seinen Bindungsverhältnissen einem Monochinon entsprechen, das nach allen experimentellen Erfahrungen auf diesem Gebiete leicht weiter reduzierbar ist. Auch zeigt unsere Substanz keine Reduzierbarkeit mit Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$).

Daß unser Dioxydichinon auch anderweitig unterschiedliches Verhalten dem Dichinon gegenüber zeigt, beweisen uns auch z. B. Nitrierungsversuche, die wir damit anstellten. Hiebei konnten wir wohl manchmal sowohl mit Nitriersäure als auch mit rauchender Salpetersäure (1·53) allein schwach stickstoffhaltige Substanzen erzielen, deren Analysen aber nicht einmal die für ein Mononitroprodukt errechneten Werte ergaben. Wenn wir aber die Nitrierung zu forcieren trachteten, so erhielten wir nur leicht wasserlösliche Substanzen, die sicher Spaltprodukte darstellten. Ähnliches ergaben uns auch Versuche, durch Oxydation mit Chromtrioxyd das Trichinon zu erzwingen. In diesen Fällen resultierte nämlich kein Trichinon, sondern unverändertes

[3] J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Verlag Thieme, Leipzig 1929.

Dioxydichinon neben steigenden Mengen von wasserlöslichen Spaltprodukten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß das Dioxydichinon, das in seinen Bindungsverhältnissen ja dem Dichinon entspricht, diesem an Stabilität ähnelt, aber z. B. oxydativen Einflüssen gegenüber nicht ganz gleichkommt.

Experimentelles.

α-Naphtho-hydrochinon-karbonsäure-(2).

Das α-Naphtho-hydrochinon wurde nach Russig (J. prakt. Chem. *62*, 1900, S. 30) dargestellt. Zur Gewinnung der Karbonsäure gingen wir ebenfalls vom Kalisalz aus, das wir aber nicht mittels alkoholischer Kalilauge, sondern durch Kaliumalkoholat darstellten. Man vermeidet so, daß sich bei der Reaktion Wasser bildet, welches das Salz zersetzen und so die Ausbeute verringern könnte. Das vollkommen trockene α-Naphthohydrochinon wird in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben in wenig absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Kaliumalkoholat zugesetzt. Der überschüssige Alkohol wird im Wasserstoffstrom zuerst im Wasserbad, dann im Ölbad abdestilliert, wobei das Salz als harte Masse zurückbleibt. Es wird mit Hilfe eines Glasstabes im wasserstoffgefüllten Kolben zerkleinert, in einer vorgewärmten Reibschale rasch gepulvert, im Wasserstoffstrom in vacuo bei 170° getrocknet und sogleich weiter verarbeitet.

Die Einwirkung der Kohlensäure auf das Dikaliumsalz nahmen wir im Autoklaven bei 200° Außentemperatur (Ölbad) mit einem möglichst großen Überschuß von Kohlensäure, die in fester Form eingefüllt wird, vor. Möglichst hoher Druck wirkt auf die Ausbeute günstig. Bei einem Anfangsdruck von 50 bis 60 Atmosphären, der im Laufe einiger Stunden allmählich absinkt, genügt 6—8stündige Reaktionsdauer. Ausbeute an roher Säure durchschnittlich 70—80% der Theorie. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigte sie den F. P. 185°, während Russig 186° angibt. Wie schon Russig angibt, erhält man eine geringe Menge alkaliunlöslichen Rückstand, der sich dem F. P. nach als Dioxy-pentazen-dichinon erwies. (Nach einmaligem Umkristallisieren aus Anilin F. P. 423° korr.)

Rufikondensation zum Dioxy-pentazen-dichinon.

Während Russig die Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure (D. 1·84) bei 70° innerhalb weniger Minuten vornimmt, arbeitete Hartenstein (Diss., Jena 1892) lieber bei Zimmertemperatur und 2—3tägiger Reaktionsdauer. Nach unseren Erfahrungen verdient letztere Methode den Vorzug. Die besten Resultate wurden mit der 6·5fachen Menge Schwefelsäure

(D. 1·84) und 2—2½tägiger Einwirkung erzielt. Zur Reinigung des Rohproduktes empfiehlt sich, abwechselnd aus Anilin und Nitrobenzol, zum Schlusse aber aus Nitrobenzol umzukristallisieren. Vakuumsublimation führt zwar zum Ziele, aber unter bedeutenden Verlusten, da die hochschmelzende Substanz schwer sublimiert und zum Teil sich dabei zersetzt, F. P. des reinen Dioxy-pentazen-dichinons 424° korr. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 50—60% der angewandten Säure, verminderte sich aber bei der Reinigung auf etwa 35% (d. i. 27% der Theorie).

Die Mikroanalyse ergab folgende Werte:

3·977 *mg*: 10·434 *mg* CO_2, 1·036 *mg* H_2O
3·620 *mg*: 9·476 *mg* CO_2, 0·926 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{22}H_8O_6$: C 71·73, H 2·19%.
Ber. für $C_{22}H_{10}O_6$: C 71·35, H 2·72%.
Gef.: C 71·57, H 2·91%.
Gef.: C 71·39, H 2·87%.

Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff (Methode von B. Flaschenträger, Z. physiol. Chem. Bd. *146*, 1925, S. 219):

6·71 *mg* Substanz gaben 1·10 *cm*³ Methan (Blindwert 0·30 *cm*³) = 0·80 *cm*³ (16°, 689 *mm*).
4·46 *mg* Substanz gaben 0·93 *cm*³ Methan (Blindwert 0·40 *cm*³) = 0·53 *cm*³ (20°, 710 *mm*).
Ber. für $C_{22}H_8O_4 \cdot (OH)_2$: OH 9·19%.
Gef.: OH 7·80, 7·90%.

Die etwas zu tief liegenden OH-Werte sind dadurch erklärlich, daß sich die Substanz nicht vollständig im Pyridin auflöst. Immerhin ergibt die Zerewitinoff-Methode in unserem Falle einwandfrei das Vorliegen von Hydroxyl, während z. B. Pentazen-dichinon und -monochinon nach derselben Methode reine Nullwerte ergaben.

Azetylierung des Dioxy-pentazen-dichinons.

1 *g* Substanz, 2 *g* geschmolzenes Natriumazetat und 60 *cm*³ Essigsäureanhydrid wurden sechs Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Farbe war anfangs hellgelb und wurde allmählich dunkler; nach dem Erkalten wurde in etwa das zehnfache Volumen Wasser gegossen, der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen und in vacuo bei 100° getrocknet. Ausbeute 0·9 *g*, F. P. 358°. Die Analyse ergab Werte, die auf ein Diazetylprodukt stimmen:

3·027 *mg*: 7·614 *mg* CO_2, 0·922 *mg* H_2O.
Ber. für: $C_{22}H_8O_6\ (OC.CH_3)_2$: C 68·70, H 3·11%.
Gef.: C 68·60, H 3·41%.

Versuche, das Dioxy-pentazen-dichinon zu reduzieren.

Reduzierende Azetylierung: 1 *g* Substanz, 4·5 *g* geschmolzenes Natriumazetat und 130 cm^3 Essigsäureanhydrid wurden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in kleinen Mengen 13·3 *g* Zinkstaub (70%) in die siedende Lösung eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben, die Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Gelbe, büschelförmig verzweigte Nadeln, F. P. 357°.

3·041 *mg* (zweimal umkristallisiert): 7·659 *mg* CO_2, 1·083 *mg* H_2O
3·478 *mg* (dreimal umkristallisiert, bei 100° durch 3 Stunden in vacuo getrocknet): 8·779 *mg* CO_2, 1·058 *mg* H_2O.

Ber. für $C_{22}H_8O_6$ $(OC.CH_3)_2$: C 68·70, H 3·11%.
Gef.: C 68·66, 68·84, H 3·98, 3·40%.

Es zeigt sich also, daß die reduzierende Azetylierung dasselbe Produkt ergibt wie die nichtreduzierende.

Reduktionsversuch mit HJ und rotem P.

Bei mehreren Versuchen betrug die Menge der HJ (2·00) 7—9 cm^3 und die Menge roten Phosphors 0·65 *g* pro *g* Dioxydichinon. Die Temperaturen steigerten wir schließlich bis auf 190° bei bis 24stündiger Einwirkung. Trotzdem erhielten wir in allen Fällen das Ausgangsmaterial unverändert zurück, wie F. P., Farbe der Lösung in Schwefelsäure und Ausbleiben einer Färbung mit Natriumhydrosulfit ergaben.

Destillation des Dioxy-dichinons über Kupfer im Wasserstoffstrom. 0·28 *g* Substanz wurden bei eben beginnender Dunkelrotglut im Wasserstoffstrom über eine etwa 15 *cm* lange Schicht von Kupferwolle langsam destilliert bzw. sublimiert. Die Verkohlung des Materials war sehr gering; am kalten Teil des Rohres setzte sich alsbald eine rotgelbe bis braune Kristallkruste mit schönen, langen Nadeln an. Diese wurden mit Benzol in der Hitze extrahiert, wobei nur ein geringer Teil unter Fluoreszenz in Lösung ging. Es wurde heiß filtriert und wiederholt mit Benzol gewaschen. Das unlösliche Hauptprodukt wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und erwies sich durch F. P. 422·5 (korr.) und Analyse als unverändertes Dioxy-pentazen-dichinon.

4·976 *mg*: 13·102 *mg* CO_2, 1·311 *mg* H_2O.

Ber. für $C_{22}H_{10}O_6$: C 71·35, H 2·72%.
Gef.: C 71·81, H 2·95%.

Den geringeren, nur wenige Prozente ausmachenden, in Benzol löslichen Anteil halten wir wegen der prachtvollen Fluoreszenz der Lösung für den Stammkohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$. Seine Menge erwies sich für eine nähere Untersuchung zu gering.

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XVI. Pentazendichinon-5, 7, 12, 14-disulfosäure und Tetraoxy-pentazendichinon-5, 7, 12, 14

Von

Franz Hernler und Trude Bruns

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

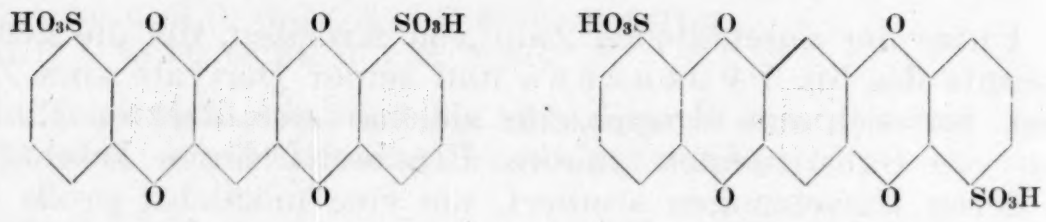
(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Unter der ansehnlichen Zahl von Arbeiten, die die genaue Kenntnis des lin. Pentazens und seiner Derivate zum Ziele haben, ist auch eine Gruppe, die sich mit der direkten Einführung von Substituenten in das Pentazendichinon beschäftigt und deren Umsetzungen studiert, um eine möglichst große Anzahl wohldefinierter Derivate zu bekommen, mit deren Hilfe es möglich sein müßte, sei es nun durch Synthese oder aber durch Abbau der Pentazenderivate zu stellungsdefinierten Produkten zu kommen.

In folgender Abhandlung soll daher die direkte Einführung von Sulfogruppen in das Pentazendichinon und deren Substitution durch Hydroxylgruppen näher beschrieben werden. Über eine Sulfurierung des Pentazendichinons wird erstmalig von E. Philippi und R. Seka[1] berichtet, die unter Anwendung eines großen Überschusses an SO_3 die Reaktion bei hoher Temperatur und erhöhtem Druck vornehmen und dabei eine Disulfosäure erhalten, die sich aber wesentlich, insbesondere durch die Löslichkeit ihrer Salze, von der unten näher beschriebenen Disulfosäure unterscheidet, die bei Anwendung von Oleum von 45—50% Anhydrid, bei gewöhnlichem Druck und wesentlich tieferer Temperatur und unter Anwendung von Quecksilber erhalten wurde. So glatt die Sulfurierung unter diesen Bedingungen durchzuführen ist, so schwierig gestaltet sich die Reinigung der erhaltenen Sulfosäure und das sonst übliche Verfahren über das disulfosaure Ca-, Ba-, oder Pb-Salz eine analysenreine Säure zu erhalten, scheiterte an den Löslichkeitsverhältnissen dieser Salze, die fast die gleichen waren als die der entsprechenden Sulfate; und der Weg über die schwerlöslichen Kalium- und Natriumsalze führte deshalb nicht zum Ziele, weil diese Verbindungen lediglich in unfiltrierbarer Form zur Abscheidung gebracht werden konnten. Ein schwefelsäurefreies Produkt konnte schließlich in Anlehnung an die Versuche von Philippi und Seka (l. c.) durch Anwendung von Essigsäureanhydrid erhalten werden, während die eindeutige Charakterisierung des

[1] Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *133*, 1924, S. 266.

Sulfurierungsproduktes als eine Disulfosäure erst mit Hilfe des Silbersalzes möglich war. Die Eintrittsstelle der Sulfogruppen kann derzeit allerdings noch nicht angegeben werden und wird erst dann möglich sein, wenn entweder eine einheitliche Spaltung in bekannte Naphthochinonderivate oder eine Überführung in stellungsdefinierte Pentazenderivate geglückt sein wird. Mit allem Vorbehalte könnte man allerdings auch hier in Analogie bei der Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren annehmen, daß auch bei dieser Reaktion das Quecksilber seinen orientierenden Einfluß geltend gemacht und die Sulfogruppen in die *α*-Stellung dirigiert hat, wobei vornehmlich nachstehende Formelbilder in Betracht zu ziehen wären:



Der Ersatz der Sulfogruppen durch die Hydroxylgruppen ist mit Hilfe der Kalischmelze glatt durchführbar, wobei unter Bildung eines Tetraoxykörpers für jede Sulfogruppe zwei Hydroxylgruppen in das Molekül eintreten. Dabei erhält man das gleiche Produkt, ob man nun die Kalischmelze unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. KNO_3, durchführt oder nicht. Wenn diese Tetraoxykörper auch bei der Analyse stets etwas zu hohe Wasserstoffwerte ergeben haben — wie weit dies durch die schwere Verbrennbarkeit dieser Körper und der damit verbundenen langen Analysendauer auf Fehler in der Analyse [2] oder auf den Eintritt von zwei Wasserstoffatomen während der Kalischmelze zurückzuführen ist, ist schwer zu entscheiden —, so ist die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen durch ihre Bestimmung nach Zerewitinoff einwandfrei erwiesen. Daß der erhaltene Tetraoxykörper ein Gemenge von verschiedenen Isomeren ist, wurde durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Äther sichergestellt, deren genaue Charakterisierung aber durch das Fehlen von Schmelzpunkten allerdings sehr erschwert ist.

Es sei nur noch erwähnt, daß die in der Anthrachinonreihe glatt verlaufende Reaktion des Ersatzes der Nitrogruppe durch die Sulfogruppe beim Kochen mit Natriumhydrosulfitlösung in der Pentazenreihe nicht zum gewünschten Erfolge führte und keinen brauchbaren Weg zur Sulfosäuredarstellung bedeutet. Wie weit dabei die Stellung der Nitrogruppen die Schuld trägt, ist allerdings nicht bekannt.

[2] Vgl. auch eine in dieser Zeitschrift demnächst erscheinende Arbeit von G. Machek.

Experimentelles.

Pentazen-dichinon-disulfosäure.

Wie mannigfaltige Vorversuche ergeben haben, erwies sich folgende Arbeitsweise zur Gewinnung der Disulfosäure des Pentazendichinons am geeignetsten: 10 *g* Pentazendichinon werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 20 *g* rauchender Schwefelsäure, mit einem Gehalt von 45—50% Anhydrid, unter Zusatz eines kleinen Quecksilbertröpfchens versetzt. Die Reaktion, die sofort von selbst eintritt, macht sich durch starke Wärmeentwicklung bemerkbar, wobei sich der Kolbeninhalt tief braunrot färbt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird nun in einem Ölbad allmählich auf 130° C gesteigert und 1—1½ Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei fast alles überschüssige Anhydrid entweicht. Nach dem Erkalten wird die harte, braunrote Masse, in einem glasierten Porzellanmörser mit Essigsäureanhydrid feinst zu einer ockerfarbigen Paste zerrieben, auf einem Glasfilter möglichst scharf trocken gesaugt und zwei- bis dreimal mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen. Das Trocknen wird zunächst im Exsikkator über Kalziumoxyd, dann im Vakuum bei 100—110° C durchgeführt und so ein gut pulverisierbares, schon fast schwefelsäurefreies Rohprodukt im Gewichte von 11—12 *g* gewonnen, was einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie entspricht. Es sei allerdings erwähnt, daß sich das Filtrieren und scharfe Absaugen oft recht schwierig und zeitraubend gestaltete und ohne Anwendung der Glasfiltergeräte kaum durchführbar gewesen wäre.

Die weitere Reinigung der Sulfosäure, die wohl nur dann nötig sein dürfte, wenn man tatsächlich reine Disulfosäure braucht, gestaltet sich folgendermaßen: Das Rohprodukt wird mit der 50fachen Menge Eisessig übergossen, und in der Siedehitze bis zur eben eintretenden, vollständigen Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt, von einer geringen Trübung durch ein Glasfilter (4) abfiltriert und zu dem klaren Filtrat so lange Essigsäureanhydrid vorsichtig zugetropft, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, wozu etwa die gleiche Menge wie die des ursprünglich angewandten Eisessigs notwendig ist. Nach längerem Stehen wird der mikrokristalline, fast farblose Körper über einem Glasfilter (3) abgesaugt, wobei rasche und klare Filtration erfolgt. Die Menge der zunächst im Exsikkator über Kalziumoxyd und dann im Vakuum bei 100—110° getrockneten Substanz beträgt 70% der angewandten Sulfosäure.

Die Analyse ergab 7·107 *mg* : 13·091 *mg* CO_2, 1·930 *mg* H_2O.

$C_{22}H_{10}O_{10}S_2$. Ber. C 53·01, H 2·01%.
Gef. C 50·24, H 3·05%.

Da dieses Ergebnis in keiner Weise befriedigen konnte, wurde die Umfällung mit Essigsäureanhydrid in der oben ge-

schilderten Weise nochmals wiederholt, was nur geringe Substanzverluste zur Folge hatte. Nunmehr wurden folgende Analysenwerte erhalten, die von verschiedenen, je zweimal umgefällten Proben stammen, die, vor der Analyse staubfein gepulvert, noch im Vakuum auf 100—110° C erhitzt wurden.

5·430 *mg*: 10·245 *mg* CO_2, 1·495 *mg* H_2O.
5·675 *mg*: 10·804 *mg* CO_2, 1·496 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{10}O_{10}S_2$. Ber. C 53·01, H. 2·01%.
Gef. C 51·46, 51·92, H 3·08, 2·95%.

Um entscheiden zu können, ob die abweichenden Analysenwerte auf die außerordentliche Hygroskopizität der Sulfosäure zurückzuführen sind — schon beim Abwägen verändert die Substanz ihr Gewicht merklich — oder ob trotz des zweimaligen Umfällens dem Produkt noch Schwefelsäure anhaftet, wurde eine Probe der im Vakuum getrockneten Substanz mit Kalilauge titriert:

0·1635 *g* (gelöst in 100 cm^3 H_2O, Phenolphthalein als Indikator)
brauchen 7·04 cm^3 *n*/10 KOH ($f = 0·909$)
berechnet 7·30 cm^3 *n*/10 KOH.

Dieses Resultat entspricht einer 94·4%igen Sulfosäure, mit Wasser als Verunreinigung, denn wäre Schwefelsäure vorhanden, so hätte ja der Verbrauch an KOH größer sein müssen. Rechnet man aber aus dem durch die Titration ermittelten Prozentgehalt an Disulfosäure den Kohlenstoffwert unter Zugrundelegung von Wasser als Verunreinigung, so kommt man zu dem Wert 51·08% C, der in befriedigender Übereinstimmung mit den mikroanalytisch gefundenen Werten steht.

Versuche, die Darstellung der analysenreinen, freien Disulfosäure auf anderem Wege, sei es nun über Salze oder durch Anwendung anderer Lösungsmittel zu erzwingen, verliefen ergebnislos. Auch das durch Einengen der oben titrierten Lösung bis zur Kristallisation erhaltene Kaliumsalz ergab nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum keinen recht befriedigenden Analysenwert.

10·208 *mg*: 2·932 *mg* K_2SO_4.
$C_{22}H_8O_{10}S_2K_2$. Ber. K 13·62%.
Gef. K 12·89%.

Die zweimal umgefällte, freie Disulfosäure ist praktisch unlöslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol, löslich in kaltem und heißem Azeton, sehr leicht löslich sowohl in der Kälte als auch in der Hitze in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Ein Umkristallisieren aus irgendeinem Lösungsmittel mit Ausnahme der von uns betätigten Essigsäureanhydrid-Essigsäurereinigung gelang nicht. Beim Erhitzen der Disulfosäure im Quarzschälchen färbt sie sich zunächst dunkel, um bei Rot-

glut allmählich rückstandslos zu verglimmen. Im Schwingerapparat[3] in der beiderseits geschmolzenen Kapillare erhitzt, färbt sie sich von 280° C an dunkel, beginnt bei etwa 300° C etwas zusammenzusintern, erweicht bei ungefähr 390° C und steigt dabei in der Schmelzpunktskapillare etwas höher, während bis 500° C keine Meniskusbildung zu beobachten ist.

Durch Auflösen von 1 *g* zweimal umgefällter Sulfosäure in ungefähr 125 cm^3 Wasser und tropfenweisem Fällen der heißen Lösung mit einer Silbernitratlösung wurde ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der, vor Licht geschützt, nach dem Erkalten und Absitzen durch ein Glasfilter filtriert, mit Wasser gründlich gewaschen und einige Stunden bei 80—100° C im Vakuum getrocknet wurde. Das Silbersalz stellt ein hellgelbes, mikrokristallines Salz dar, dessen Lichtempfindlichkeit wesentlich geringer ist als z. B. die des Chlorsilbers. Bei der Schmelzpunktsbestimmung konnte bis 500° C keine Veränderung beobachtet werden; selbst eine merkliche Dunkelfärbung wurde nicht wahrgenommen. Die Ausbeute betrug 86%.

5·682 *mg*: 7·760 *mg* CO_2, 0·648 *mg* H_2O, Ag 1·742 *mg*.
$C_{22}H_8S_2Ag_2$ Ber. C 37·08, H 1·13, Ag 30·31%.
Gef. C 37·25, H 1·28, Ag 30·65%.

Durch dieses Silbersalz konnte also eindeutig das bei der Sulfurierung des Pentazendichinons unter den oben angegebenen Bedingungen erhaltene Produkt als eine Disulfosäure charakterisiert werden, während über die Stellung der beiden Sulfogruppen derzeit noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.

Versuche, aus diesem Silbersalz eine analysenreine Disulfosäure durch Zersetzen desselben mit Salzsäure darzustellen, blieben ebenso ergebnislos, wie die eingangs erwähnten Versuche mit den anderen Salzen.

Tetraoxy-pentazen-dichinon-5, 7, 12, 14.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß die Umsetzung der Sulfogruppen bei der Erdalkalischmelze unter Druck, wie sie ähnlich bei den Anthrachinonsulfosäuren erfolgreich angewendet wird, nicht einheitlich und glatt vor sich geht, sicherlich aber kein analysenreiner Oxykörper damit gewonnen werden konnte, vielmehr zum größten Teil unveränderte Sulfosäure zurückerhalten wurde, wurde die Umsetzung unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 6·7 *g* mit Essigsäureanhydrid umgefällter Pentazendichinondisulfosäure werden partienweise zu einer Schmelze von 30 *g* KOH und 4 cm^3 H_2O, deren Temperatur zwischen 180° und 200° C gehalten wurde, unter fortwährendem Rühren zugegeben, wobei sich die Schmelze tiefblau färbt. Nach voll-

[3] Monatsh. Chem. *34*, 1913, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *133*, 1913, S. 365.

ständigem Eintragen der Substanz wird noch eine halbe Stunde bei der angegebenen Temperatur belassen; ein längeres Erhitzen ändert die Ausbeute nicht. Nach kurzem Erkalten wird der Inhalt des Silbertiegels mit etwa 200 cm^3 heißem Wasser in ein Becherglas gespült, die tiefblau gefärbte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, von einem geringen Rückstand abfiltriert und der Oxykörper durch vorsichtiges Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt, wobei die Farbe in Gelborange umschlägt. Nach dem Erkalten und Absetzen wird die dunkelrotbraune Fällung durch ein Glasfilter abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 60% der Theorie. Beim Erhitzen bis 500° C konnte kein Schmelzen beobachtet werden. In Wasser, Alkohol, Äther und Nitrobenzol ist das Oxyprodukt mit rotbrauner Farbe, in Ätzalkali- und bemerkenswerterweise auch in Alkalikarbonat-Lösungen mit tiefblauer Farbe löslich.

Da eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang, wurde das vakuumtrockene Rohprodukt in einem geringen Überschuß verdünnter Kalilauge gelöst, filtriert, mit Wasser auf etwa 800 cm^3 verdünnt und nach dem Erhitzen die Oxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt, abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gründlich gewaschen. Das nach dem Trocknen fein gepulverte und im Vakuum erhitzte Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

4·399 *mg*: 10 551 *mg* CO_2, 1·184 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{12}O_8$. Ber. C 65 33, H 2·99%.
$C_{22}H_{10}O_8$. Ber. C 65 66, H 2·51%.
Gef. C 65·41, H 3·01%.

Durch wiederholtes Auskochen des vakuumtrockenen Rohproduktes mit Äther wurde schließlich eine dunkelbraunrote Lösung erhalten, die nach dem Abdunsten einen dunkelbraunen Körper hinterließ, der nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Werte gab:

5·257 *mg*: 12 616 *mg* CO_2, 1 491 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{10}O_8$. Ber. C 65 66, H 2·51%.
Gef. C 65·46, H 3·17%.

Das mit Äther wiederholt ausgekochte Rohprodukt wurde in verdünnter Sodalösung in der Hitze gelöst, filtriert und das tiefblau gefärbte Filtrat mit konzentrierter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nach dem Absaugen der abgeschiedenen braunen Flocken, gründlichem Waschen mit verdünnter Salzsäure und mehrstündigem Erhitzen im Vakuum ergab dieses umgefällte Produkt folgende Analysenwerte:

3·935 *mg*: 9·375 *mg* CO_2, 0·953 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{10}O_8$. Ber. C 65·66, H 2·51%.
Gef. C 64·78, H 2·71%.

Um zu sehen, ob sich die zu hohen Wasserstoffwerte durch Zusatz eines Oxydationsmittels bei der Kalischmelze verhindern lassen, wurden 5 *g* Disulfosäure mit 2·5 *g* Kaliumnitrat innig verrieben und allmählich in eine Schmelze von 23 *g* Ätzkali und 3 cm^3 Wasser bei einer Temperatur zwischen 180 bis 200° C eingetragen. Da gegen Schluß durch die Zähflüssigkeit der Schmelze das gute Durchmischen stark behindert wurde, wurden noch 10 *g* Ätzkali zugegeben. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie früher, nur wurde diesmal die Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure nicht in der Wärme, sondern in der Kälte vorgenommen. Die Ausbeute an vakuumtrockenem Rohprodukt betrug 50% der Theorie.

4·571 *mg*: 11·359 *mg* CO_2, 1·542 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{10}O_8$. Ber. C 65·66, H 2·51%.
Gef. C 65·21, H 3·63%.

Wie diese Zahlen zeigen, war der Zusatz des Oxydationsmittels völlig unwirksam geblieben, ja der Wasserstoffwert noch schlechter geworden.

Der durch Extraktion erhaltene ätherlösliche Anteil dieses Tetraoxykörpers war orangerot gefärbt und gab nach dem Trocknen im Vakuum folgende Analysenzahlen:

4·786 *mg*: 11·489 *mg* CO_2, 1·283 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{10}O_8$. Ber. C 65·66, H 2·51%.
Gef. C 65·47, H 3·00%.

Der in Äther unlösliche Anteil wurde der Sublimation im Hochvakuum bei einem Druck von 0·02 *mm* und einer Temperatur von etwa 270° C unterworfen, wobei ein leuchtend rotes Sublimat erhalten wurde, das in dünner Schicht rein gelbe Farbe zeigte.

Mit Hinblick auf die stets zu hohen Wasserstoffwerte wurde noch die Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül nach Tschurgeeff und Zerewitinoff mikrobestimmt[4], u. zw. von dem bei der Kalischmelze unter Zusatz von Kaliumnitrat erhaltenen Produkt, dessen Wasserstoffwert am höchsten lag:

6·54 *mg*: 1·40 cm^3 CH_4 (15° C, 712 *mm*) = OH 14·52%.
3·54 *mg*: 0·82 cm^3 CH_4 (20° C, 713 *mm*) = OH 15·47%.
$C_{22}H_6O_4.(OH)_4$. Ber. OH 16·44%.

Charakteristisch für sämtliche Produkte, sei es nun das Rohprodukt, gereinigt oder nicht gereinigt, den ätherlöslichen Anteil oder den dabei erhaltenen Rückstand, im sublimierten oder nichtsublimierten Zustand, ist ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, in der sie mit tief dunkelroter Farbe

[4] B. Flaschenträger, Z. physiol. Chem. *146*, 1925, S. 219.

in Lösung gehen und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Auch bei den Küpversuchen zeigten sämtliche Bestandteile nur graduelle Unterschiede, indem die blaue Färbung der alkalischen Lösung auf Zusatz von Natriumhydrosulfit zunächst in Grün und allmählich in Braun überging.

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XVII. Dinitro-, Diamino- und Dioxyderivate des Pentazendichinons-5, 7, 12, 14

Von

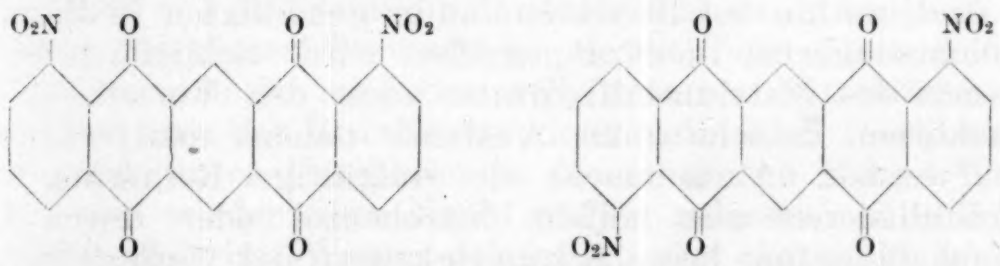
Guido Machek

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Anschließend an die Arbeiten über das lineare Pentazendichinon, welche die Einführung von Substituenten zum Ziele haben, bzw. zu einem substituierten Dichinon führen[1], möge hier ein Bild über das Verhalten dieses beim Nitrieren und anschließenden Ersatz der Nitrogruppen durch Amino-, bzw. Oxygruppen gegeben werden. Letztere Arbeiten wurden zum Teile schon von Seka und Mitarbeitern (Mitteilung X und XI) durchgeführt, wenn auch vielfach auf anderem Wege.

Die Nitrierung des Pentazendichinons führte Seka zu Mono- und Dinitroderivaten. Zweck vorliegender Arbeit war die Gewinnung von Biderivaten. Es wurde deshalb durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gleich darauf hingezielt, dabei aber abweichend von Seka in stark schwefelsaurer Lösung nitriert, ähnlich wie es vorversuchend erstmalig Philippi und Seka[2] durchgeführt haben. Auffällig war, daß auch unter den immerhin geänderten Bedingungen stets in weitaus überwiegendem Maße dieselben zwei Dinitrokörper erhalten wurden, wie sie Seka beschreibt, womit natürlich die Bildungsmöglichkeit einer größeren Anzahl von Isomeren nicht ausgeschlossen sein soll; vielleicht liegt aber darin ein Fingerzeig bezüglich der Struktur der beiden Dinitrokörper. Gilt beim Pentazendichinon dasselbe wie beim Anthrachinon, so dürften auch hier durch direkte Nitrierung nur *α*-ständige Nitrogruppen einführbar sein. Es erhielten dann unter diesem Gesichtspunkte die beiden Dinitrokörper folgende Formelbilder:



[1] E. Philippi und Mitarbeiter: Monatsh. Chem. *34*, 1913, S. 87; *42*, 1921, S. 3; *43*, 1922, S. 567; *45*, 1925, S. 267, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *122*, 1928, S. 87; *130*, 1921, S. 3; *131*, 1922, S. 567; *133*, 1928, S. 267. R. Seka und Mitarbeiter: Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 593, 601 und 611. F. Hernler und Mitarbeiter: Mitteilung XV und XVI voranstehend. Diesbach und Janzen, Helv. chim. Acta *9*, 1928, S. 724

[2] E. Philippi und R. Seka, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S 630.

Bestehen obige Formeln zu Recht, so bleibt noch die Frage offen, welchem der beiden Isomere die eine, welchem die andere Konstitution zuzuschreiben ist, eine Frage, deren Beantwortung späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

Die Reduktion der Dinitrokörper wurde von Seka mittels alkalischer Zinnchlorürlösung durchgeführt; dabei ist es, wie der Genannte angibt, nicht leicht, reduktive Veränderungen im Pentazendichinongerüst auszuschalten, Angaben, die auch eine nicht veröffentlichte Arbeit von T. Auer durch eine Reihe von Versuchen bestätigte. Bereits früher wurde versucht, sich bei Reduktionen an Stelle des Zinns, des Natriumhydrosulfits (Küpensalz, $Na_2S_2O_4$) oder des Natriumsulfhydrates zu bedienen, besonders bei chinonartigen Verbindungen [3]. Ein gleiches wurde hier unternommen und führte zu gutem Erfolg. Sowohl bei Anwendung des einen, wie des anderen Reduktionsmittels wurden die den Nitrokörpern entsprechenden Aminokörper erhalten. Bedient man sich des Natriumhydrosulfits, so gelingt es allerdings auch bei diesem Reduktionsmittel nur unter ganz bestimmten, durch eine Reihe von Versuchen erprobten Bedingungen, eine tiefer greifende Veränderung am Dichinongerüst zu vermeiden. Jedenfalls war es hier auf Grund der Analysen nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob die reinen Diaminokörper oder um zwei Wasserstoffatome reichere Aminokörper entstehen. Seka glaubte, bei Reduktion des schwerer löslichen Dinitrokörpers (Z. P. 400°) einen um zwei Wasserstoffatome reicheren Aminokörper in der Hand zu haben. Einwandfrei konnte diese Frage bei Anwendung von Natriumsulfhydrat geklärt werden. Der eine Dinitrokörper (Z. P. über 400°) lieferte dabei allemal einen ober 450° sich zersetzenden, der andere (Z. P. 346—350°) einen bei 389—390° sich zersetzenden Diaminokörper. Die Analyse beider zeigte, wie im experimentellen Teil zu ersehen ist, daß dabei keine Veränderung am Dichinongerüst eintritt, d. h. der reine Diaminokörper vorliegt, was ja bei Anwendung des schwach wirkenden, die Chinongruppen nicht angreifenden Natriumsulfhydrates vorauszusehen war. Die übereinstimmenden Eigenschaften des von Seka beschriebenen Aminokörpers, mit dem so erhaltenen machen es wahrscheinlich, daß die beiden identisch sind, mithin bei Reduktion unter gemäßigten Bedingungen das Dichinongerüst nicht angegriffen wird. Schließlich hat der Gebrauch des Natriumsulfhydrats noch den Vorteil, daß die Aminokörper in sehr guter Ausbeute nahezu analysenrein erhalten werden. Auch macht die endgültige Reinigung durch Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol oder durch Hochvakuumsublimation keine Schwierigkeiten und verläuft befriedigend. Auffallend war, daß die Reduktion des im Nitrobenzol leichter löslichen Dinitrokörpers (Z. P. 346—350°) mittels Natriumsulfhydrats, wie übrigens auch mit Natriumhydrosulfit,

[3] K. Braß und E. Ferber, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 541.

schärfere Bedingungen erforderte, als der schwerer lösliche Dinitrokörper (Z. P. über 400°).

Beide Aminokörper geben beim Diazotieren sowohl in schwefel- als auch in salzsaurer Lösung eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit. Zur Gewinnung der Oxykörper ist es, wie meist, günstiger, in schwefelsaurer Lösung zu arbeiten. Besser erwies es sich, dabei in verdünnter, gekühlter Lösung zu diazotieren und nicht in konzentrierter, wie es wegen der großen Beständigkeit der Diazoniumsalze bei den Anthrachinonabkömmlingen vielfach wünschenswert erscheint. Durch Verkochen der Diazoniumlösung lassen sich die Oxykörper gewinnen, die sich in ihren Eigenschaften kaum unterscheiden, ausgenommen im auffällig unterschiedlichen Verhalten bei der Sublimation und im Schmelzpunkt. Jedenfalls zeigen beide Oxykörper bezüglich ihres Aussehens, ihrer Eigenschaften, nicht zuletzt bezüglich ihres Schmelzpunktes keine Ähnlichkeit mit den linearen 6, 13-Dioxypentazendichinon-5, 7, 12, 14 (nach Hartenstein lin. Pentazentrichinon-5, 6, 7, 12, 13, 14) [4], über dessen Konstitution in einer der vorhergehenden Arbeiten (F. Hernler und O. Sommer: Zur Kenntnis der Pentazenreihe XV) berichtet wird. Diese Tatsache trägt ihrerseits zur Konstitutionsaufklärung der hier beschriebenen Pentazenderivate bei, derzufolge auch für die Dinitro- und Diaminokörper die Mesostellung (6, 13) ausgeschlossen erscheint, so daß die zwei eingangs erwähnten Konstitutionsbilder an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Experimenteller Teil.

Dinitropentazendichinone.

5 *g* durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol gereinigtes Pentazendichinon (F. P. 409°, korr.) wird in 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure portionenweise eingetragen und hernach bei ca. 65° (Badtemperatur) zur Lösung gebracht; in diese trägt man bei obiger Temperatur langsam 20 cm^3 Salpetersäure ($d = 1{\cdot}51$) ein und hält durch 10 Minuten unter öfterem Umrühren auf dieser Temperatur. Schon beim Eintragen der Salpetersäure scheidet sich der gelb gefärbte Nitrokörper zum größten Teil aus; das Reaktionsprodukt bleibt über Nacht stehen, wird hernach unter Umrühren in die zehnfache Menge Wasser gegossen und wieder über Nacht stehen gelassen; anschließend wird einige Male mit Wasser dekantiert, nun abgesaugt, bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gewaschen, mit Alkohol und Äther, dann im Vakuum (40 *mm*) durch Darübersaugen trockener Luft bei 140—150° getrocknet; die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6·2 *g* (97·9% der Theorie). Die Trennung der Isomeren wurde,

[4] Diss. Jena 1892, S. 6, 7, 8.

wie Seka angibt, ausgeführt und lieferte 2·20 *g* (43·10% der Theorie) an in Nitrobenzol schwer löslichem und 2·34 *g* (45·82% der Theorie) an in Nitrobenzol leicht löslichem Dinitrokörper. Der schwerer lösliche wurde neuerdings aus Nitrobenzol umkristallisiert, mit Pyridin ausgekocht und wieder umkristallisiert, dabei in distelförmig angeordneten Nadeln und Blättchen erhalten; er zeigt den von Seka angegebenen Zersetzungspunkt (über 400°) und dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

Analyse:

5·316 *mg* Substanz gaben 12·002 *mg* CO_2, 0·802 *mg* H_2O
5·570 *mg* „ „ 0·339 cm^3 N (706 *mm*, 21°).
$C_{22}H_8N_2O_8$. Ber. C 61·78, H 1·88, N 6·55%.
Gef. C 61·57, H 1·69, N 6·56%.

Das in Nitrobenzol leichter lösliche Isomere zeigt in geschlossener Kapillare den Zersetzungspunkt 346—350° und die von Seka angegebenen Löslichkeitsverhältnisse; es läßt sich aus Essigsäureanhydrid, besser noch aus wenig Nitrobenzol umkristallisieren und erscheint dabei in wohlausgebildeten Lanzetten.

Analyse:

4·785 *mg* Substanz gaben 10·835 *mg* CO_2, 0·795 *mg* H_2O
5·437 *mg* „ „ 0·333 cm^3 N (706 *mm*, 16°).
Gef. C 61·76, H 1·86, N 6·72%.

Nicht unerwähnt bleibe, daß beide Nitrokörper im Hochvakuum (0·02—0·05 *mm*, ca. 300°), wie die Analyse bewies, unzersetzt sublimierbar sind, sich dabei in ihrer Farbe wohl unterscheidend; der sich höher zersetzende ist graugelb, der andere gelb gefärbt.

Diaminopentazendichinone.

Aus der großen Anzahl von Versuchen, welche durch Reduktion der Dinitrokörper mittels Natriumhydrosulfits die Gewinnung der entsprechenden Diaminokörper zum Ziele hatten, seien hier nur jene zwei angeführt, unter deren Bedingungen die besten Erfolge erreicht wurden. Gleich zuvor sei bemerkt, daß bei Nichteinhaltung der angeführten Bedingungen, so bei Überschreitung derselben, eine reduktive Veränderung des Chinonskelettes nicht zu vermeiden ist; die Ausbeuten an Rohprodukt waren gut, dessen Reinigung aber wegen erheblicher Verluste wenig zufriedenstellend. Auch konnten die Diaminokörper aus Nitrobenzol nur in feinstkristallinischem, fast schwarzviolettem Zustand erhalten werden. Ferner ist der große Überschuß an Hydrosulfit, der angewendet werden mußte (20fach molare Menge des wertbestimmten Küpensalzes), nicht erfreulich. Dies alles stellt diese Methode gegenüber der bereits eingangs erwähnten, mit Natriumsulfhydrat bewirkten Reduktion in den Schatten.

I. Reduktion des schwer löslichen Dinitropentazendichinons.

(Z. P. über 400°.)

A. Mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung.

1 *g* Dinitrokörper wird in 250 cm^3 Natronlauge (5%ig) eingetragen; in diese Suspension wird bei ca. 50° eine frisch bereitete Lösung von 12·5 *g* Natriumhydrosulfit in 250 cm^3 Wasser eingegossen und anschließend bei 50—55° (Badtemperatur) unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff 15 Minuten am Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit ist anfangs rotviolett schillernd, wird dann bräunlich, schlägt allmählich über ein schmutziges in ein reines Grün um; nun wird am Brunnen gekühlt, mit Wasser verdünnt und anschließend über Nacht Luft durchgeblasen. Nach dem Absaugen wird mit Wasser geschlämmt, mit stark verdünnter Salzsäure eine Stunde am Wasserbad digeriert, neuerlich abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen; nach dem Trocknen im Vakuum erhält man den Aminokörper körnig schwarzviolett bei einer Ausbeute bis zu 90% der Theorie. Z. P. ober 450°.

Analyse (abzüglich 0·6% Asche):

5·795 *mg* Substanz gaben 15·153 *mg* CO_2, 1·702 *mg* H_2O
4·600 *mg* „ „ 0·328 cm^3 N (703 *mm*, 16°).
$C_{22}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 71·72, H 3·23, N 7·61%.
$C_{22}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 71·34, H 3·81, N 7·57%.
Gef. C 71·31, H 3·28, N 7·79%.

B. Mit Natriumsulfhydrat.

1 *g* Dinitrokörper wird mit wenig Wasser in einer Achatschale geschlämmt und dann mit ungefähr 200 cm^3 Wasser in eine Stöpselflasche gespült; dazu werden rasch 200 cm^3 einer frisch bereiteten Natriumsulfhydratlösung (200 cm^3 5%iger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff sättigen, den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff vertreiben und wenn nötig abfiltrieren) gebracht; es wird schnell verschlossen und ungefähr 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt dunkel färbt. Anschließend läßt man noch 18—20 Stunden stehen, verdünnt dann etwas mit Wasser, kocht einmal auf und leitet über Nacht Luft durch, zumindest aber so lange, bis die Lösung nicht mehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Nun wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, in der Achatschale mit kaltem Wasser geschlämmt, aufgekocht, mit stark verdünnter Salzsäure einige Zeit am Wasserbad und auch auf freier Flamme digeriert; das Schlämmen und Aufkochen wird wiederholt und nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet; zur Entfernung eventuell vorhandenen Schwefels wird mit warmem Schwefelkohlenstoff digeriert, dieser durch Äther und Alkohol entzogen und jetzt im

Vakuum bei 130—140° getrocknet. Ausbeute an violettem Aminokörper: 0·82 *g* (95·37% der Theorie). Schon dieses Rohprodukt ergab einwandfreie Analysenwerte (abzüglich 0·5% Asche):

5·434 *mg* Substanz gaben 14·327 *mg* CO_2, 1·542 *mg* H_2O
5·005 *mg* „ „ 0·366 *cm*³ N (707 *mm*, 20°).
$C_{22}H_{12}N_2O_4$ (Diaminokörper). Ber. C 71·72, H 3·23, N 7·61%.
$C_{22}H_{14}N_2O_4$ („ + 2H). Ber. C 71·34, H 3·81, N 7·57%.
Gef. C 71·91, H 3·18. N 7·91%.

Der Aminokörper kristallisiert aus heißem Nitrobenzol in feinen dunkelblauvioletten Nadeln, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, beim Verdünnen rot werdend, schließlich erfolgt rotviolette Ausflockung. Sein Zersetzungspunkt liegt unscharf ober 450°.

Er läßt sich im Hochvakuum (0·02—0·05 *mm*) bei 300—310° sublimieren, dabei einen prachtvollen, dunkelblauvioletten, sammetartigen Beschlag bildend; unter dem Mikroskop dunkelblauviolette Nadeln.

Analyse:

2·993 *mg* Substanz gaben 7·895 *mg* CO_2, 0·886 *mg* H_2O
4·980 *mg* „ „ 0·367 *cm*³ N (702 *mm*, 17·5°).
Gef. C 71·94, H 3·31, N 7·98%.

II. Reduktion des leicht löslichen Dinitropentazendichinons.

(Z. P. 346—350°.)

A. Mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung.

1 *g* Dinitrokörper wird in derselben Menge Natronlauge, wie beim anderen Isomeren angegeben, suspendiert und wie dort mit 12·5 *g* Natriumhydrosulfit zusammengebracht; die Reduktion wird dann bei 60° (Badtemperatur) durch 20 Minuten analog durchgeführt; die Weiterbehandlung ist dieselbe, wie oben beschrieben wurde; auch die Ausbeute war analog. Der Zersetzungspunkt liegt unter 400°.

Analyse (abzüglich 0·66% Asche):

4·961 *mg* Substanz gaben 12·952 *mg* CO_2, 1·597 *mg* H_2O
6·227 *mg* „ 0·436 *cm*³ N (703 *mm*, 14·5°).
$C_{22}H_{12}N_2O_4$ (Diaminokörper). Ber. C 71·72, H 3·23, N 7·61%.
Gef. C 71·20, H 3·60, N 7·69%.

B. Mit Natriumsulfhydrat.

Die Mengenverhältnisse waren dieselben, wie beim isomeren Dinitrokörper; die Reduktionsbedingungen mußten etwas gesteigert werden. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst etwa 30 Stunden sich selbst überlassen, wobei Dunkelfärbung eintrat, dann wurde in der Schüttelmaschine eine Stunde geschüttelt, anschließend am Wasserbad unter gleichzeitigem Einleiten von

Schwefelwasserstoff bei 65—70° eine Stunde erwärmt und im Gasstrom erkalten gelassen. Wieder wurde drei Stunden geschüttelt, das Erwärmen nochmals $^3/_4$ Stunden lang wiederholt und neuerdings 2 Stunden geschüttelt. Nach dem Verdünnen und Durchblasen von Luft wurde analog weiterbehandelt. Aus 1 *g* Dinitrokörper wurden 0·8 *g* violetter Diaminokörper erhalten (93·04% der Theorie).

Analyse (abzüglich 0·57% Asche):

3·996 *mg* Substanz gaben 10·525 *mg* CO_2, 1·264 *mg* H_2O
4·538 *mg* „ „ 0·334 *cm*³ N (706 *mm*, 21°).
Gef. C 71·87, H 3·54, N 7·94%.

Die Löslichkeit dieses Aminokörpers ist um ein weniges größer als beim anderen; er löst sich schwer in heißem Chloroform, Essigester, Azeton und Eisessig, ist löslich in heißem Essigsäureanhydrid (dunkelorangerot), in heißem Pyridin (dunkelweinrot), in heißem Nitrobenzol (orangerot), in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Aus Nitrobenzol kristallisiert er in fein geschwungenen, verfilzten, dunkelrotvioletten Nadeln; in konzentrierter Schwefelsäure verhält er sich wie der ihm isomere Aminokörper. Zum Unterschied von diesem ist er in konzentrierter, kalter Salzsäure weitgehend löslich und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in weinrotvioletten Flocken aus.

Auch er läßt sich unzersetzt im Hochvakuum bei 280—290° sublimieren, bildet hiebei einen rotvioletten, sammetartigen Beschlag, der im Mikroskop dunkelrotviolette Stäbchen erkennen läßt, sich also deutlich von seinem Isomeren unterscheidet. Der Zersetzungspunkt liegt bei 389—390°.

Analyse:

3·566 *mg* Substanz gaben 9·399 *mg* CO_2, 1·073 *mg* H_2O
5·091 *mg* „ „ 0·369 *cm*³ N (706 *mm*, 20°).
$C_{22}H_{12}N_2O_4$ (Diaminokörper). Ber. C 71·72, H 3·23, N 7·61%.
Gef. C 71·88, H 3·37, N 7·84%.

Dioxypentazendichinone.

1. Diazotierung des Diaminopentazendichinons vom Z.P. über 450°.

0·5 *g* Diaminokörper werden in einer kalten Mischung von 30 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure und 30 *cm*³ Wasser weitgehend gelöst; hiezu wird in geringem Überschuß (ungefähr 6 *cm*³) bei Eiskühlung Tropfen für Tropfen einer Natriumnitritlösung (1 Teil Natriumnitrit in 10 Teilen Wasser) gebracht, zum wenigsten aber jedenfalls so viel, bis die Reaktion auf salpetrige Säure auch nach längerem Stehen nicht verschwindet; während der Diazotierung gehen auch die letzten Anteile noch ungelösten Aminokörpers als Diazoniumsalz in Lösung, die dabei orangegelbe Farbe zeigt. Die Diazoniumlösung wird zunächst ohne zu verdünnen längere Zeit am Wasserbad und auch am

Drahtnetz erhitzt, wobei das abdunstende Wasser ergänzt wird, während sich der Oxykörper abscheidet. Wenn das Schäumen der Flüssigkeit aufhört, wird in das 10fache Volumen Wasser gegossen und anschließend am Wasserbad, endlich am Drahtnetz gründlich verkocht; nach dem Absaugen wird mit heißem Wasser gewaschen, mit kaltem Wasser geschlämmt, aufgekocht, mit Salzsäure stark angesäuert und so einige Zeit am Wasserbad und auf freier Flamme digeriert; das Schlämmen, Aufkochen und Waschen wird wiederholt und dann mit Alkohl und Äther schließlich vakuumgetrocknet. Die Ausbeute an alizarinartig gefärbtem Oxykörper beträgt 0·47 *g* (84·27% der Theorie). Er ist nur in heißem Pyridin und Nitrobenzol mit brauner Farbe löslich, daraus in drusenartigen Kristallspießen und Nadeln kristallisierend; in den anderen Lösungsmitteln ist er nur sehr schwer oder ganz unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelroter Farbe. Im Hochvakuum kann er am besten bei 270° sublimiert werden, eine ziegelrote Substanz bildend. Sein Schmelzpunkt liegt unscharf bei 375—380°, nachdem er bei ungefähr 320° dunkel wird und unter Zersetzung teilweise sublimiert. Ist schon der ihm entsprechende Aminokörper sehr schwer verbrennbar, so ist der Oxykörper auffällig noch schwerer verbrennbar. Nur nach Durchmischung mit Kupferoxyd, wie im Bajonettrohr, und unter Zuhilfenahme eines Platinkontaktes gab der stickstofffreie Körper bei der Verbrennung brauchbare Werte.

Analyse:

3·147 *mg* Substanz gaben 8·195 *mg* CO_2, 0·913 *mg* H_2O
2·133 *mg* „ „ 5·562 *mg* CO_2, 0 555 *mg* H_2O.

$C_{22}H_{10}O_6$. Ber. C 71·34, H 2·72%.
Gef. C 71·02, 71·12; H 3 24, 2·91%.

In Alkalien ist er mit rotvioletter Farbe nur sehr schwer löslich, dabei das Alkalisalz bildend. Wird er in alkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit verküpt, so bildet er zunächst eine schmutziggrüne, dann bräunliche, schließlich blaugrüne Küpe, aus der sich durch Luftoxydation das blauviolette Natriumsalz ausscheidet. Die Hydroxylgruppenbestimmung nach Zerewitinoff war wegen der praktischen Unlöslichkeit in kaltem Pyridin undurchführbar.

2. Diazotierung des Diaminopentazendichinons vom Z. P. 389—390°.

Der Ersatz der Aminogruppen durch die Oxygruppen wurde bei diesem Körper in Übereinstimmung mit seinem oben beschriebenen Isomeren durchgeführt, die Mengenverhältnisse und die Aufarbeitung waren dieselben und sei deshalb auf das dort Gesagte verwiesen; die Ausbeute war, wohl zufallsweise, noch besser und betrug 96% der Theorie. Das erhaltene Produkt unterscheidet sich vom isomeren durch eine etwas dunklere Farbe. Zur Reinigung erwies es sich am besten, in siedendem

Nitrobenzol zu lösen, vom Ungelösten abzusaugen und hernach das Nitrobenzol mit Wasserdampf abzublasen; eine andere Möglichkeit war, den in Nitrobenzol gelösten Oxykörper durch Benzol auszufällen. Allemal wird der Oxykörper als rotbraune Substanz erhalten; die Reinigung ist aber sehr unbefriedigend und mit großen Verlusten verbunden; auch die Sublimation im Hochvakuum verläuft hier nur sehr zähe, am besten bei etwa 300°. Unter dem Mikroskop zeigt dieser Oxykörper gelbe, geschwungene und astförmig verzweigte Stäbchen. Bezüglich Löslichkeit unterscheidet er sich kaum von dem ihm isomeren. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich etwas schwerer als jener mit rotbrauner Farbe. Er schmilzt bei 304—305°, dunkelt zuvor bei ca. 270°, sich dabei teilweise zersetzend.

Analyse des stickstofffreien Oxykörpers (abzüglich 0·63% Asche):
3·153 *mg* Substanz gaben 8·261 *mg* CO_2, 0·772 *mg* H_2O.
$C_{22}H_{10}O_6$. Ber. C 71·34, H 2·72%.
Gef. C 71·46, H 2·74%.

Zum Schluß möge noch eine kurze tabellarische Zusammenstellung über die wichtigsten Merkmale der vorhergehend behandelten Körper Platz finden.

	Z. P.	Farbe	Kristallform	Lösung in konz. H_2SO_4	Sublimation bei 0·02—0·05 *mm*
Nitrokörper I	ober 400°	graugelb	distelförmige Nadeln und Blättchen	hellgelb (warm)	300°
Nitrokörper II	346—350°	gelb	Lanzetten	gelb (warm)	300°
Aminokörper I	ober 450°	dunkelblau-violett	Nadeln	gelbbraun	300—310°
Aminokörper II	389–390°	dunkelrot-violett	verfilzte Nadeln	gelbbraun	280—290°
Oxykörper I	375—380°	ziegelrot	Spieße und Nadeln	dunkelrot	270°
Oxykörper II	304—305°	rotbraun	astförmige Stäbchen	braunrot	300°

Über Oxydationsprodukte der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4

Von

Franz Hernler

X. Mitteilung „Über Triazole" aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In einer früheren Mitteilung[1] wurde auf verschiedenen Wegen gezeigt, daß beim Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4 die Nitrogruppe in den Benzolkern, u. zw. in *p*-Stellung zum Triazolkern, eintritt, auch kurz erwähnt, daß die in Verfolgung dieses Zieles angestellten Versuche, durch Oxydation der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4 ebenfalls die Eintrittsstelle der Nitrogruppe zu beweisen, erfolglos blieben und die Mitteilung darüber in Aussicht gestellt. Konnte die Oxydation auf die Überführung des Tolylrestes in das Benzoesäureradikal beschränkt werden, so hätte eine der dabei erhaltenen drei isomeren Monokarbonsäuren identisch sein müssen mit der aus dem Nitrokörper über das Amino- bzw. Zyanderivat erhaltenen Monokarbonsäure oder mit ihrem unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Oxydationsprodukt, falls die Oxydation sich nicht nur auf den Tolylrest, sondern auch auf die beiden anderen Methylgruppen erstreckte. Voraussetzung für eine Beweisführung war dabei allerdings, daß die am Benzolkern sitzende Karboxylgruppe bei der Reaktion erhalten blieb und nicht etwa durch Kohlensäureabspaltung in eine Phenyltriazolkarbonsäure überging.

Aber auch noch ein anderes Interesse beanspruchten diese Versuche. In der Literatur der 1,2,3-Triazole scheint neben einer ganzen Reihe von Monokarbonsäuren[2], die meist noch basische Eigenschaften besitzen, wie ihre Löslichkeit in Säuren zeigt, und sogar, allerdings nur zum geringeren Teil, auch gegen Temperaturerhöhungen recht widerstandsfähig sind und unzersetzt destillieren und sublimieren, während die meisten unter Kohlensäureabspaltung in die zugrunde liegenden Triazole übergehen, auch eine erhebliche Anzahl von Dikarbonsäuren[3] auf, die sich

[1] VIII. Mitteilung „Über Triazole", von K. Brunner und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 391, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 391.

[2] Vgl. u. a.: v. Pechmann, Liebigs Ann. *262*, S. 265, 277, 302, 314; Ber. D. ch. G. *21*, 1888, S. 2761; Dimroth, Ber. D. ch. G. *35*, 1902, S. 1029, 1038, 4041; Liebigs Ann. *364*, S. 210; Zinke, Liebigs Ann. *311*, S. 276; Wolff, Liebigs Ann. *325*, S. 129; *394*, S. 68; *399*, S. 292; Ponzio, J. prakt. Chem. (2) *57*, S. 170.

[3] Michael, J. prakt. Chem. (2) *48*, S. 94; Bladin, Ber. D. ch. G. *26*, 1893, S. 545, 2736; Zinke, Liebigs Ann. *291*, S. 313, 341; *311*, S. 318, 336; *313*, S. 291; J. prakt. Chem. (2) *58*, S. 239; Dimroth, Ber. D. ch. G. *35*, 1902, S. 1031; Wolff, Liebigs Ann. *325*, S. 133.

durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen; so spaltet sogar die N-Phenylosotriazoldikarbonsäure beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt nicht Kohlensäure, sondern Wasser ab unter Übergang in das Anhydrid[4], während die größere Anzahl von ihnen dabei unter Gasentwicklung, meist Kohlensäureabspaltung, und Übergang in das zugrunde liegende Triazol zersetzt werden und nur in ganz wenigen Fällen von einer weitergehenden und tiefer greifenden Zersetzung berichtet wird. Sie sind teilweise so starke Säuren, daß sie aus Karbonaten Kohlensäure in Freiheit setzen, während doch auch bei verschiedenen Dikarbonsäuren ihre Löslichkeit in Eisessig, Salpeter- oder Salzsäure erwähnt wird.

Auch bei den 1, 2, 4-Triazolen sind eine Reihe von Monokarbonsäuren[5] bekannt, die in ihrer Beständigkeit denen der 1, 2, 3-Triazole ähneln, sie aber anscheinend nicht ganz erreichen, wie ihre verschiedentlich erwähnte Zersetzung schon beim Kochen mit Wasser zeigt, anderseits werden aber auch bei ihnen Salze mit starken Säuren, so mit Salpetersäure und Salzsäure, beschrieben, die aber ebenfalls leicht durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Anders verhalten sich hier schon die Oxytriazolkarbonsäuren, von denen teils über recht beständige[6] berichtet wird und die so starke Säuren sind, daß sie sogar aus Natriumkarbonat in der Kälte Kohlensäure in Freiheit setzen, teils auch über solche, z. B. die Phenyl-1-oxytriazol-5-karbonsäure-3 und über die Phenyl-1-äthyloxy-5-triazolkarbonsäure-3[7], die, sobald sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden, sofort in Kohlensäure und Phenyloxytriazol bzw. den entsprechenden Äthyläther zerfallen, während ihre Ester und Säureamide beständig sind. Von den 3, 5-Dikarbonsäuren der 1, 2, 4-Triazole ist nur das N-4-Aminoderivat[8] bekannt, das als Nebenprodukt bei der Einwirkung von starker Kalilauge auf N, N′-Dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazin-dikarbonsäure-3, 6 neben der als Hauptprodukt erhaltenen Amino-3-triazol-1, 2, 4-karbonsäure-5 erhalten wird. Das N-Phenylderivat wurde von Bladin[9] als Zwischenprodukt bei der Oxydation der Phenylmethyltriazolkarbonsäure in Form ihres sauren und neutralen Kaliumsalzes und des Dimethyl- und Diäthylesters erhalten. Sämtliche Versuche, die freie Säure darzustellen, scheiterten aber an ihrer leichten Zersetzlichkeit, die auch ihre Salze mit Ca, Ba, Cu und Ag zeigen.

---

[4] Baltzer und v. Pechmann, Liebigs Ann. *262*, S. 308.

[5] Bladin, Ber. D. ch. G. *18*, 1885, S. 1544; *19*, 1886, S. 2598; *23*, 1890, S. 1810, 3785; *25*, 1892, S. 174, 183, 189, 741; Andreocci, Ber. D. ch. G. *25*, 1892, S. 225; Gazz. chim. *19*, S. 448; ref. Ber. D. ch. G. *22*, 1889, S. 737; Bamberger und de Gruyter, Ber. D. ch. G. *26*, 1893, S. 2385, 2391; Pellizari und Massa, Gazz. chim. (2) *26*, S. 427; Widmann, Ber. D. ch. G. *27*, 1894, S. 1962.

[6] Manchot, Ber. d. ch. G. *31*, 1898, S. 2444; Rupe und Metz, Ber. D. ch. G. *36*, 1903, S. 1101.

[7] Young, Soc. *71*, S. 312.

[8] Hantsch und Silberrad, Ber. D. ch. G. *33*, 1900, S. 75, 3679, Anm.; Curtius und Lang, J. prakt. Chem. (2) *38*, S. 552.

[9] Bladin, Ber. D. ch. G. *23*, 1890, S. 1810, 3785.

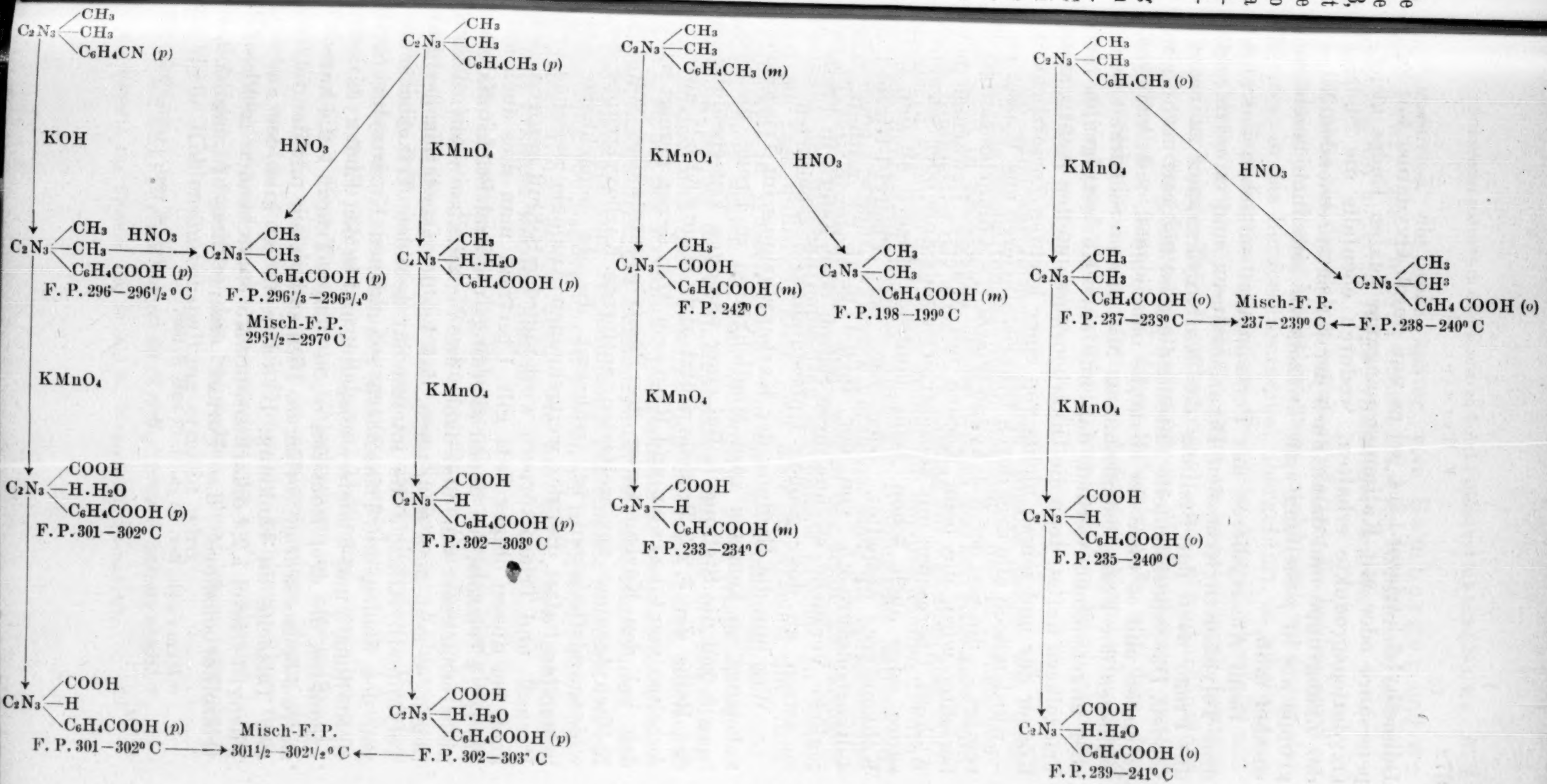
Durch Oxydation von *o*- und *p*-Tolyl-1-triazol-1, 2, 4 wurde von Pellizari und Maasa[10] die *o*- und *p*-Triazolbenzoesäure erhalten. Durch Oxydation der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 war nun, wenigstens theoretisch, die Möglichkeit gegeben, zu Trikarbonsäuren zu gelangen, und wenn auch ihre Existenzfähigkeit von vornherein schon sehr fraglich war, so schienen die Versuche doch der Mühe wert zu sein, da man ja mit großer Wahrscheinlichkeit dabei wenigstens mit der Bildung von in der 1, 2, 4-Triazolreihe so wenig bekannten Dikarbonsäuren rechnen konnte.

Bei Durchführung der Oxydation konnte bei Anwendung von etwa 15%iger Salpetersäure weder beim mehrstündigen Kochen am Rückflußkühler noch bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr bei einer durchschnittlichen Temperatur von 150° C eine oxydierende Wirkung festgestellt werden. Es wurden dabei lediglich die Nitrate der unveränderten Tolyldimethyltriazole erhalten. Dasselbe war auch beim Kochen der Triazole mit einer 25%igen Salpetersäure der Fall, wobei ebenfalls nur Nitrate erhalten werden konnten. Wurden sie jedoch mit dieser Salpetersäure im Einschlußrohr durch mehrere Stunden hindurch auf durchschnittlich 180° C erhitzt, so resultierten schließlich drei isomere Monokarbonsäuren, die auch bei nochmaliger, gleicher Behandlung unverändert blieben. Schien es durch diesen einheitlichen Verlauf der Reaktion schon einigermaßen wahrscheinlich, daß sich dabei die Oxydation lediglich auf die Methylgruppe des Tolylrestes beschränkte, so konnte dies, wenigstens für das *p*-Tolyldimethyltriazol, dadurch eindeutig gezeigt werden, daß die aus ihm erhaltene Monokarbonsäure mit der durch Verseifung des *p*-Zyanphenyldimethyltriazols mit Kalilauge erhaltenen Monokarbonsäure in ihren Eigenschaften und besonders in ihrem Schmelzpunkt übereinstimmt, auch der Mischschmelzpunkt aus beiden der gleiche war und dasselbe auch für die aus beiden dargestellten Chlorhydrate festgestellt werden konnte, und es darf wohl dieser Befund mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf die isomere *o*- und *m*-Verbindung übertragen werden.

Nicht so einheitlich verlief die Oxydation bei Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Nur bei wiederholter und lang andauernder Einwirkung konnten schließlich drei Endprodukte erhalten werden, die sich in ihrer Zusammenstellung vollständig glichen. Durch Änderung der Arbeitsbedingungen, insbesondere der Konzentration, der Zeit und der Temperatur, konnten aber auch bei allen drei Isomeren Oxydationszwischenprodukte erhalten werden, die wohl mit nachstehender Zusammenstellung am besten wiedergegeben werden können.

Wie aus diesem Reaktionsschema zu ersehen ist, wurden vom Zyanphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 und vom *p*-Tolyl-

[10] Gazz. chim. (2) *26*, S. 427.


$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4CN$ (p)
KOH
HNO3
KMnO4
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$ (p)
F. P. 296–296½° C
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$ (p)
F. P. 296⅓–296¾° C
Misch-F. P. 295½–297° C
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4CH_3$ (p)
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4CH_3$ (m)
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4CH_3$ (o)
$C_2N_3(CH_3)(COOH)C_6H_4COOH$ (m)
F. P. 242° C
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$ (m)
F. P. 198–199° C
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$ (o)
F. P. 237–238° C
Misch-F. P. 237–239° C
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$ (o)
F. P. 238–240° C
$C_2N_3(COOH)H.H_2O$
C_6H_4COOH (p)
F. P. 301–302° C
$C_2N_3(COOH)H.H_2O$
C_6H_4COOH (p)
F. P. 302–303° C
$C_2N_3(COOH)H$
C_6H_4COOH (m)
F. P. 233–234° C
$C_2N_3(COOH)H$
C_6H_4COOH (o)
F. P. 235–240° C
$C_2N_3(COOH)H.H_2O$
C_6H_4COOH (o)
F. P. 239–241° C

1-dimethyl-3, 5-triazol-1 2, 4, sei es nun durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat letzten Endes gleiche Oxydationsprodukte erhalten, wodurch ebenfalls die Stellung der Zyangruppe und damit auch der ihr entsprechenden Nitrogruppe als in *p*-Stellung zum Triazolkern befindlich bezeichnet werden muß.

Beim Ausoxydieren mit Permanganat entstehen aus allen drei Tolyldimethyltriazolen Dikarbonsäuren und es wäre noch die Frage nach der Stellung der Karboxylgruppen zu beantworten. Die experimentelle Entscheidung ist bis jetzt noch nicht gelungen und es wäre der Gedanke naheliegend, mit Analogieschlüssen der Frage beizukommen. Mit großer Sicherheit kann aber angenommen werden, daß nur eine Karboxylgruppe am Triazolkern haftet, denn die Dikarbonsäuren stellen recht stabile Körper dar und zeigen nichts von einer leichten Zersetzlichkeit — wurden doch alle drei durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt —, die von der N-4-Amino-triazol-1, 2, 4-dikarbonsäure-3, 5 berichtet wird, die beim Kochen mit Wasser, Erwärmen mit Alokohl, Übergießen mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch schon beim längeren Liegen an der Luft Kohlensäure abspaltet, oder von der Phenyl-1-triazol-1, 2, 4-dikarbonsäure-3, 5, von der Bladin (l. c.) mitteilt, daß jegliche Versuche, sie aus ihren Salzen oder Estern in Freiheit zu setzen, an ihrer großen Unbeständigkeit scheiterten.

Was nun die Stellung der Karboxylgruppe im Triazolkern anbelangt, so kommen zwei Möglichkeiten in Frage, die Stellung 3 und die Stellung 5. Bei einer analogen Entscheidung in der Reihe der 1, 2, 3-Triazole stützt sich Dimroth[11] auf die Arbeiten von Claisen und Roosen[12], in denen gezeigt wird, daß bei den Karbonsäuren des Phenylpyrazols die von der N-Phenylgruppe am weitesten entfernte Karboxylgruppe am widerstandsfähigsten ist, während die ihr benachbarte am lockersten haftet. Bei der weitgehenden Analogie zwischen den Pyrazol- und Triazolkörpern wird nun der Schluß gezogen, daß auch bei diesen obiger Satz gilt. Überträgt man dies auch auf die 1, 2, 4-Triazole, bei denen allerdings die drei Stickstoffatome nicht benachbart sind und daher die Verhältnisse nicht so klar liegen, so muß man annehmen, daß bei der Oxydation der drei Tolyldimethyltriazole die intermediär gebildete Trikarbonsäure von den beiden am Triazolkern gebundenen Karboxylgruppen in Stellung 3 und 5 letztere abspaltet und in den Endoxydationsprodukten die drei isomeren *o*-, *m*- und *p*-Triazol-1, 2, 4-karbonsäure-3-benzoesäuren vorliegen. Dies steht auch mit der folgenden Tatsache im Einklang, Bladin (l. c.) gibt der aus der Phenyl-1-triazol-1, 2, 4-dikarbonsäure-3, 5 entstehenden „*a*-Phenyltriazolkarbonsäure“ die Formel einer Phenyl-1-triazol-1, 2, 4-

[11] Dimroth, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1030.

[12] Claisen und Roosen, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 1892; Liebigs Ann. 278, S. 273.

karbonsäure-5, die aber später von Bamberger und de Gruyter[13] als Phenyl-1-triazol-1, 2, 4-karbonsäure-3 erkannt und auch auf anderem Wege synthetisiert wurde.

Bleiben bei der Salpetersäureoxydation die beiden am Triazolkern gebundenen Methylgruppen intakt und wird nur der Tolylrest in das Benzoesäureradikal übergeführt, so scheint sich bei der Permanganatoxydation der erste Angriff ebenfalls auf diese Methylgruppe zu richten; denn es konnte durch letztere Oxydation beim *o*-Tolyldimethyltriazol eine Monokarbonsäure isoliert werden, deren Analyse noch das Vorhandensein zweier Methylgruppen ergab und deren Schmelzpunkt mit dem der bei der Salpetersäureoxydation erhaltenen Monokarbonsäure recht befriedigend übereinstimmte, was auch vom Mischschmelzpunkt gesagt werden kann.

Die Monokarbonsäuren zeigen sowohl saure wie auch basische Eigenschaften. Sie lösen sich nicht nur in Lauge, sondern auch in Sodalösung ebenso wie in starker Salzsäure, und durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kalziumoxyd konnten von allen dreien die entsprechenden Hydrochloride dargestellt werden. Auch die Bildung der Nitrate ist oben schon erwähnt, während Versuche, auch die entsprechenden Pikrate abzuscheiden, wohl wegen der schon zu geringen Basizität der Monokarbonsäuren ergebnislos blieben. In Äther sind sie fast unlöslich, lösen sich aber in Alkohol und ihre Löslichkeit in Wasser nimmt von der *p*-Verbindung, die sehr schwer darin löslich ist, zum *o*-Isomeren ganz erheblich zu. — Auffällig ist bei den Schmelzpunkten, daß die *m*-Verbindung den tiefsten und die *p*-Isomere den höchsten zeigt, während doch z. B. bei den Pyridinmonokarbonsäuren ebenso wie bei den Aminobenzoesäuren der Schmelzpunkt mit der Entfernung der Karboxylgruppe vom Stickstoffatom regelmäßig ansteigt. Durch Abspaltung von Kohlendioxyd werden sie in Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 übergeführt, wie am F. P. der gebildeten Pikrate erkannt werden konnte.

Die Schmelzpunkte der Dikarbonsäuren zeigen die gleichen Verhältnisse wie die der Monokarbonsäuren. Sie sind verhältnismäßig starke Säuren und setzen aus Karbonaten Kohlensäure in Freiheit, wenn auch die *o*- und *p*-, nicht aber die *m*-Verbindung in warmer, ziemlich konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht werden konnten und durch Abdunsten derselben im Vakuum über Kalziumoxyd die Chlorhydrate in büschelförmigen Kristallen, allerdings nicht in analysenreiner Form, dargestellt werden konnten. Beim raschen Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt starke Gasentwicklung auf, während beim vorsichtigen Anwärmen das Schmelzen meist ohne besonders merkliche Kohlensäureabspaltung erreicht wird.

[13] Bamberger und de Gruyter, Ber. D. ch. G. *26*, 1893, S. 2385.

Experimentelles.

Oxydation des *o*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4.

a) Mit Kaliumpermanganat.

6 *g* *o*-Tolyldimethyltriazol werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 4 *g* Kaliumpermanganat bei der Temperatur des kochenden Wasserbades oxydiert. Nach Auftreten bleibender Rotfärbung wird zunächst der größte Teil des noch vorhandenen Permanganats mit Oxalsäure, der Rest mit Alkohol entfärbt. Nach dem Absaugen und gründlichen Waschen des Braunsteins mit warmer verdünnter Natronlauge wird das Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdampfen desselben wenig eines gelben Öls erhalten, das am F. P. seines Pikrates als unverändertes *o*-Tolyldimethyltriazol erkannt werden konnte. Die vom Äther abgezogene Flüssigkeit wurde bis zum Auftreten einer Trübung mit Salzsäure angesäuert und der Kristallisation überlassen. Die Menge der durch Absaugen und Waschen mit Wasser erhaltenen Rohsäure betrug ungefähr 80% der theoretischen und sie zeigte den unscharfen F. P. von 221—225° C, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser, allerdings nur unter großem Substanzverlust auf den konstant bleibenden F. P. von 237—238° C gesteigert werden konnte.

4·562 *mg* : 10·138 *mg* CO_2, 1·993 *mg* H_2O
4·454 *mg* : 0·784 cm^3 N (718 *mm*, 18° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.
Gef. C 60·61, H 4·89, N 19·51%.
1·691 *mg* brauchen 0·81 cm^3 *n*/100 NaOH[14] (Phenolphthalein).
Ber. 0·78 cm^3 *n*/100 NaOH.

Die Monokarbonsäure ist verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, u. zw. mit saurer Reaktion, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; sie löst sich sowohl in Laugen wie auch Alkalikarbonatlösungen leicht auf und wird auch von Salzsäure leicht in Lösung gebracht. Durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kalziumoxyd und Schwefelsäure erhält man das Hydrochlorid vom F. P. 242—243° C. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

4·368 *mg* : 0·649 cm^3 N (717 *mm*, 19° C).
3·771 *mg* : 2·106 *mg* AgCl.
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl$. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.
Gef. N 16·39, Cl 13·82%.

1·4 *g* der freien Monokarbonsäure wurden nochmals in starker Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Kaliumpermanganat gekocht. Nach dem Entfärben der Lösung mit Oxalsäure und

[14] Sämtliche im folgenden angegebenen Titrationen wurden mit einer in 1/100 cm^3 geteilten 2-cm^3-Bürette ausgeführt.

Alkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Braunsteins wurde durch Ansäuern mit Salzsäure eine weiße, fein kristalline Substanz in einer Ausbeute von 38% erhalten, die nach wiederholtem Umkristallisieren den F. P. von 235—240° C zeigt.

3·525 *mg*: 6·669 *mg* CO_2, 0·989 *mg* H_2O
1·780 *mg*: 0·297 *cm*³ N (713 *mm*, 22° C).
$C_2N_3.(H.COOH)C_6H_4COOH$. Ber. C 51·48, H 3·03, N 18·03%.
Gef. C 51·60, H 3·14, N 18·11%.
2·535 *mg* brauchen 2·18 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 2·17 *cm*³ *n*/100 NaOH.

Diese zweibasische Säure löst sich in ungefähr 800 Teilen kochendem und 1200 Teilen kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion. Bei nochmaliger Oxydation blieb sie unverändert. Sie kann auch mit einem Molekül Kristallwasser erhalten werden, das sie aber bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig abgibt.

3·445 *mg*: 6·025 *mg* CO_2, 1·170 *mg* H_2O.
4·241 *mg*: 0·661 *cm*³ N (705 *mm*, 22° C).
7·738 *mg*: 0·563 *mg* H_2O.
$C_2N_3(H.COOH)C_6H_4COOH.H_2O$. Ber. C 47·79, H 3·61, N 16·74, H_2O 7·18%.
Gef. C 47·70, H 3·80, N 16·73, H_2O 7·28%.

In Wasser suspendiert und mit Sodalösung versetzt, tritt Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein. Beim Eindunsten der Lösung in starker Salzsäure im Vakuum über Kalziumoxyd und Schwefelsäure werden an den Spitzen abgeflachte Kristallnadeln erhalten, die aber nur ein unreines Hydrochlorid darstellen.

b) Mit Salpetersäure.

Wird das *o*-Tolyldimethyltriazol mit überschüssiger 15%iger Salpetersäure am Rückflußkühler durch mehrere Stunden hindurch gekocht oder im Einschlußrohr ebenfalls mehrere Stunden auf 150° C erhitzt, so tritt keinerlei Oxydation ein und es kann durch Eindunsten der so erhaltenen Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure, Kalziumoxyd und Natronkalk unter wiederholtem Wasserzusatz nur das Nitrat des Triazols erhalten werden. Das gleiche Nitrat erhält man auch beim Kochen des Triazols mit 25%iger Salpetersäure, wobei die zunächst auftretende Rotfärbung wieder in Gelb umschlägt. Auch hier muß das Nitrat durch Eindunsten im Vakuum abgeschieden werden und wird schließlich als ein hellgelbes Öl erhalten, das nach vollständigem Vertreiben der Salpetersäure leicht kristallisiert, da man durch Ausfrieren des Nitrates beim Abkühlen mit Kohlensäureschnee und Äther nicht zum Ziele gelangt; aus dem dabei erhaltenen Kristallbrei gelingt es nicht, durch Absaugen das Nitrat zu fassen, da es schon beim kurzen Saugen schmilzt und restlos durch das Gasfilter geht. Etwas rascher kann man zum Ziele kommen durch wiederholtes Eindampfen am Wasserbad unter häufigem Wasserzusatz, wobei schließlich das Nitrat als

gelbe Kristallmasse resultiert, die schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades zu sublimieren beginnt. Gereinigt wird das Nitrat durch Sublimation bei einer Temperatur von 120 bis 130° C und einem Druck von 10 *mm*. Es ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther. Sein F. P. liegt bei 146—147° C, wobei schon vorher starkes Zusammensintern bemerkbar ist. Die Ausbeute an Rohnitrat beträgt ungefähr 93% d. Th., während bei der Sublimation nur eine Ausbeute von etwa 50% erreicht wird.

4·327 *mg* : 8·409 *mg* CO_2, 2·135 *mg* H_2O
2·761 *mg* : 0·567 cm^3 N (715 *mm*, 22° C).
$C_{11}H_{13}N_3.HNO_3$. Ber. C 52·77, H 5·64, N 22·40%.
Gef. C 53·00, H 5·52, N 22·36%.

Wird hingegen das *o*-Tolyldimethyltriazol mit 25%iger Salpetersäure im Einschlußrohr während sechs Stunden auf durchschnittlich 200° C erhitzt, so tritt Oxydation ein. Da der flüssige Rohrinhalt auch nach mehrtägigem Stehen keine Karbonsäure ausscheidet, wird vorsichtig mit Sodalösung versetzt, so daß aber die Flüssigkeit noch sauer bleibt. Dabei scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, das nach längerem Stehen kristallisiert, während sich auch in der darüberstehenden Flüssigkeit ebenfalls noch gelbliche Kristalle ausscheiden. Die Ausbeute an dieser Rohsäure beträgt 76%. Da selbst nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser die dabei erhaltenen tafelförmigen Kristalle noch eine schwach gelbe Färbung zeigen, werden sie bei 180—200° C und 10 *mm* Druck sublimiert, wobei nur ein Teil in schönen farblosen Kristalldrusen erhalten wurde, während das übrige Sublimat noch immer gelb gefärbt war. Dieses wurde daher bei einer Temperatur von 150—160° C und einem Druck von ungefähr 0·02 *mm* nochmals sublimiert und dabei ebenfalls fast rein weiß erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 238—240° C, der Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen Monokarbonsäure bei 237—239° C.

4·890 *mg* : 10·942 *mg* CO_2, 2·176 *mg* H_2O
2·981 *mg* : 0·534 cm^3 N (712 *mm*, 22° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.
Gef. C 61·02, H 4·98, N 19·42%.
1·811 *mg* brauchen 0·85 cm^3 *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 0·83 cm^3 *n*/100 NaOH.

In ihren Eigenschaften gleicht sie völlig der oben beschriebenen Monokarbonsäure. Das durch Eindunsten der salzsauren Lösung erhaltene Hydrochlorid zeigt den F. P. 243 bis 245° C, während der Mischschmelzpunkt mit obigem Säurehydrochlorid zu 242—244° C gefunden wurde.

3·118 *mg* : 0·476 cm^3 N (714 *mm*, 19° C)
5·444 *mg* : 3·041 *mg* AgCl.
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl$. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.
Gef. N 16·77, Cl 13·82%.

Oxydation des *m*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4.

a) Mit Kaliumpermanganat.

Da dabei im großen und ganzen wie bei der *o*-Isomeren gearbeitet wurde, so sollen im folgenden nur die Ergebnisse kurz mitgeteilt werden. Bei Ausführung der Oxydation bei Wasserbadtemperatur wurde mit einer Ausbeute von ungefähr 42% eine Rohsäure erhalten, die nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser schließlich den scharfen F. P. von 242° C bei vorherigem Zusammensintern zeigte. Aus der Analyse ergibt sich, daß die Säure zweibasisch ist und noch eine unveränderte Methylgruppe hat. Sie löst sich in ungefähr 1600 Teilen kochendem und 3000 Teilen kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion, ist löslich auch in Alkohol, unlöslich in Äther.

3·947 *mg*: 7·718 *mg* CO_2, 1·278 *mg* H_2O
3·612 *mg*: 0·581 cm^3 N (711 *mm*, 21° C).
$C_2N_3(CH_3.COOH)C_6H_4COOH$. Ber. C 53·42, H 3·67, N 17·01%.
Gef. C 53·33, H 3·62, N 17·47%.

Wie weit die angenommene Formel bei dem nicht gut stimmenden Stickstoffwert, der bei einigen Analysen sogar noch etwas höher gefunden wurde, zu Recht besteht, muß dahingestellt bleiben.

Hydrochlorid konnte von dieser Säure keines erhalten werden. In Natronlauge ist sie mit stark positiver Wärmetönung löslich und scheidet bei großer NaOH-Konzentration das Natriumsalz in schönen Kristallwürfeln ab, die sehr leicht löslich sind in Wasser.

Bei nochmaliger Oxydation bei Siedetemperatur wurde mit ungefähr 51%iger Ausbeute eine Säure erhalten, die sich in ungefähr 2000 Teilen kochendem und 8500 Teilen kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion löst, löslich ist in Alkohol, unlöslich in Äther. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser blieb ihr F. P. konstant bei 233—234° C und blieb auch nach nochmaliger Oxydation unverändert. Die Analyse stimmt auf eine methylfreie Dikarbonsäure und gab folgende Werte:

3·553 *mg*: 6·715 *mg* CO_2, 0·975 *mg* H_2O
4·349 *mg*: 0·731 cm^3 N (706 *mm*, 22° C).
$C_2N_3(H.COOH)C_6H_4COOH$. Ber. C 51·48, H 3·03, N 18·03%.
Gef. C 51·54, H 3·07, N 18·07%.
2·365 *mg* brauchen 2·06 cm^3 *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 2·03 cm^3 *n*/100 NaOH.

Das Hydrochlorid konnte von dieser Säure nicht erhalten werden, da weder in verdünnter noch konzentrierter, kalter oder warmer Salzsäure Lösung erzielt werden konnte und auch Versuche durch Ausfällen ihrer alkoholischen Lösung mit einer ätherischen Lösung von Salzsäure erfolglos blieben. In Wasser suspendiert und mit Sodalösung versetzt, tritt Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein.

b) Mit Salpetersäure.

Die verschiedenen Versuche ergaben die gleichen Ergebnisse wie beim *o*-Isomeren. Das schließlich durch Eindunsten im Vakuum erhaltene Nitrat fiel zunächst als rotgelbes Öl in guter Ausbeute an und konnte erst nach wiederholten Versuchen kristallisiert und nur mit großen Verlusten im Vakuum sublimiert werden, wobei es allerdings in rein weißen, langen Kristallnadeln erhalten wurde. Leichter war die Darstellung durch Kochen mit 25%iger Salpetersäure, wobei es beim wiederholten Eindampfen auf dem Wasserbad unter häufigem Wasserzusatz sofort kristallisiert erhalten wurde und keine besonderen Schwierigkeiten bei der Reinigung durch Sublimation bei 120 bis 130° C und 10 *mm* Druck bereitete. Sein Schmelzpunkt liegt bei 139—140° C. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

3·917 *mg* : 7·609 *mg* CO_2, 1·955 *mg* H_2O
2·752 *mg* : 0·565 *cm*³ N (713 *mm*, 24° C).
$C_{11}H_{13}N_3.HNO_3$. Ber. C 52·77, H 5·64, N 22·40%.
Gef. C 52·98, H 5·59, N 22·14%.

Bei der Druckoxydation mit 25%iger Salpetersäure wurden ebenfalls die gleichen Bedingungen eingehalten wie bei der *o*-Verbindung und die Rohsäure in einer Ausbeute von fast 80% erhalten. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird die Säure in weißen Kristallnadeln erhalten, die sich in ungefähr 200 Teilen kochendem und 3500 Teilen kaltem Wasser lösen, ebenfalls löslich sind in Alkohol, unlöslich in Äther. Der F. P. liegt bei 198—199° C. Zur Analyse wurde die Säure durch Sublimation bei 180° C und 10 *mm* Druck gereinigt.

4·225 *mg* : 9·451 *mg* CO_2, 1·880 *mg* H_2O
3·895 *mg* : 0·691 *cm*³ N (714 *mm*, 23° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.
Gef. C 61·01, H 4·98, N 19·22%.
4·198 *mg* brauchen 1·96 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 1·93 *cm*³ *n*/100 NaOH.

Das Hydrochlorid dieser Monokarbonsäure schmilzt bei 253—256° C unter starker Gasentwicklung.

3·089 *mg* : 0·468 *cm*³ N (714 *mm*, 22° C).
5·723 *mg* : 3·259 *mg* AgCl.
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl$. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.
Gef. N 16·47, Cl 14·09%.

Oxydation des *p*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4.

a) Mit Kaliumpermanganat.

Da auch bei diesem Isomeren die gleiche Arbeitsweise eingehalten wurde, so sollen im folgenden ebenfalls nur die Ergebnisse mitgeteilt werden.

Bei der Durchführung der Oxydation bei Wasserbadtemperatur wurde nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser eine rein weiße Substanz erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

3·405 *mg*: 6·758 *mg* CO_2, 1·331 *mg* H_2O
2·707 *mg*: 0·475 *cm*³ N (704 *mm*, 17° C).
$C_2N_3(H.CH_3)C_6H_4COOH.H_2O$. Ber. C 54·26, H 5·02, N 19·01%.
Gef. C 54·13, H 4·38, N 19·13%.

Auch die Formel dieses Oxydationszwischenproduktes als eine Monokarbonsäure mit noch einer Methylgruppe muß wegen des schlecht stimmenden Wasserstoffwertes nur mit Vorbehalt wiedergegeben werden. Die Ausbeute an Rohsäure betrug über 80%. Sie löst sich in ungefähr 500 Teilen kochendem und 2000 Teilen kaltem Wasser mit saurer Reaktion, ist ebenfalls löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Bei energischerer Oxydation wurde eine methylfreie Dikarbonsäure erhalten, die auch bei nochmaliger Oxydation unverändert blieb. Aus Wasser umkristallisiert ist sie rein weiß, löst sich in ungefähr 1000 Teilen kochendem und 5000 Teilen kaltem Wasser mit saurer Reaktion, ebenfalls in Alkohol, nicht aber in Äther. Ihr F. P. liegt bei 302—303° C.

3·820 *mg*: 7·241 *mg* CO_2, 1·121 *mg* H_2O
2·652 *mg*: 0·439 *cm*³ N (712 *mm*, 20° C).
$C_2N_3(H.COOH)C_6H_4COOH$. Ber. C 51·48, H 3·03, N 18·03%.
Gef. C 51·70, H 3·28, N 18·07%.
1·635 *mg* brauchen 1·42 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 1·40 *cm*³ *n*/100 NaOH.

Durch Eindunstenlassen der wässerigen Lösung kann sie mit einem Molekül Kristallwasser erhalten werden:

4·355 *mg*: 0·677 *cm*³ N (710 *mm*, 19° C).
$C_{10}H_7N_3O_4.H_2O$. Ber. N 16·74%
Gef. N 16·98%.

Durch Lösen in starker Salzsäure und Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd wird das Hydrochlorid in verästelten und zu Büscheln vereinigten Kristallen, allerdings nicht analysenrein, erhalten.

b) Mit Salpetersäure.

Die beim Kochen mit 25%iger Salpetersäure erhaltene Lösung wurde, nachdem durch Ausschütteln mit Äther der darin lösliche Anteil entfernt war, sich selbst überlassen, wobei sich rechteckige Kristalle abschieden, deren Menge durch Einstellen in eine Kältemischung auf 65% d. Th. erhöht werden konnte. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd zeigten sie den F. P. von 173—174° C unter Gasentwicklung und sind im reinen Zustand verhältnismäßig schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4·967 *mg*: 9·598 *mg* CO_2, 2·442 *mg* H_2O
3·601 *mg*: 0·744 *cm*³ N (704 *mm*, 19° C).
$C_{11}H_{13}N_3 . HNO_3$. Ber. C 52·77, H 5·64, N 22·40%.
Gef. C 52·70, H 5·50, N 22·37%.

Bei der Oxydation unter Druck schied sich die Monokarbonsäure beim Entleeren des flüssigen, grün gefärbten Bombeninhaltes in schönen Kristallblättchen ab, deren Menge 62% d. Th. betrug. Schon nach einmaligem Umkristallisieren zeigen sie den konstanten F. P. von 296$^1/_3$—296$^3/_4$° C.

4·335 *mg*: 9·656 *mg* CO_2, 1·921 *mg* H_2O
3·562 *mg*: 0·634 *cm*³ N (711 *mm*, 18° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.
Gef. C 60·75, H 4·96, N 19·53%.
3·119 *mg* brauchen 1·48 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 1·44 *cm*³ *n*/100 NaOH.

Das Hydrochlorid dieser Säure sintert bei 295° C, um bei 296—296½° C bei vorherigem Graufärben zu schmelzen. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser:

4·971 *mg*: 0·419 *cm*³ N (716 *mm*, 21° C)
2·112 *mg*: 2·208 *mg* AgCl.
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl.H_2O$. Ber. N 15·47, Cl 13·06%.
Gef. N 15·43, Cl 13·28%.

Bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Kristallwasser vollständig:

3·878 *mg*: 0·580 *cm*³ N (712 *mm*, 20° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl$. Ber. N 16·57%.
Gef. N 16·32%.

Oxydation von Benzoesäure-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Diese Säure, die, wie in einer früheren Mitteilung[15] berichtet wurde, durch Verseifen des aus dem Nitrokörper des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4 hergestellten Nitrils erhalten wurde, stimmt in ihren Eigenschaften, besonders aber auch in ihrem F. P. 296—296½° C[15] mit der Monokarbonsäure des *p*-Tolyldimethyltriazols, erhalten durch Oxydation mit Salpetersäure unter Druck, vollständig überein und bleibt bei der analogen Behandlung mit 25%iger Salpetersäure unter Druck unverändert, wie die Analyse und ihr F. P. 296—296$^3/_4$° C zeigt, und die Identität beider Säuren wird auch durch den Mischschmelzpunkt erhärtet, der bei 296½—297° C gefunden wurde.

3·417 *mg*: 7·611 *mg* CO_2, 1·583 *mg* H_2O.
3·562 *mg*: 0·634 *cm*³ N (711 *mm*, 18° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.
Gef. C 60·75, H 5·18, N 19·53%.

---

[15] Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 400, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 400. Die Schmelzpunktsdifferenz von 2° C erklärt sich durch die Verwendung eines neuen Thermometers.

2·698 *mg* brauchen 1·20 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 1·24 *cm*³ *n*/100 NaOH.

Das Hydrochlorid dieser Säure schmilzt, ebenfalls bei vorherigem Graufärben und Zusammensintern bei 296½—297° C, während der Mischschmelzpunkt mit dem *p*-Produkt bei 296½ bis 297° C gefunden wurde, wobei ebenfalls schon vorher Graufärbung und Zusammensintern zu beobachten ist. Es kristallisiert auch mit einem Molekül Kristallwasser, das ebenfalls schon bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig abgegeben wird.

4·353 *mg*: 0·618 *cm*³ N (713 *mm*, 17° C).
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl.H_2O$. Ber. N 15·47%.
Gef. N 15·68%.
3·479 *mg*: 0·517 *cm*³ N (718 *mm*, 18° C).
5·231 *mg*: 2·927 *mg* AgCl.
$C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH.HCl$. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.
Gef. N 16·47, Cl 13·84%.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte kein Oxydationszwischenprodukt erhalten werden, sondern es resultierte sofort eine methylfreie Dikarbonsäure, die zunächst mit einem Molekül Kristallwasser erhalten wurde.

4·241 *mg*: 7·438 *mg* CO_2, 1·326 *mg* H_2O.
5·179 *mg*: 0·384 *mg* H_2O.
3·928 *mg*: 0·608 *cm*³ N (707 *mm*, 21° C).
$C_2N_3(H.COOH)C_6H_4COOH.H_2O$. Ber. C 47·79, H 3·61, N 16·74, H_2O 7·18%.
Gef. C 47·83, H 3·50, N 16·72, H_2O 7·41%.

Bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert sie ihr Kristallwasser vollständig:

4·146 *mg*: 0·691 *cm*³ N (701 *mm*, 17° C).
$C_2N_3(H.COOH)C_6COOH$. Ber. N 18·03%.
Gef. N 18·09%.
1·521 *mg* brauchen 1·27 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).
Ber. 1·31 *cm*³ *n*/100 NaOH.

Durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kalziumoxyd wird das Hydrochlorid, allerdings auch nur in unreinem Zustand, in zu Büscheln vereinigten Kristallnadeln erhalten.

Die freie Dikarbonsäure schmilzt bei 301—302° C und stimmt darin sowie in ihren sonstigen Eigenschaften mit der aus *p*-Tolyldimethyltriazol erhaltenen Dikarbonsäure überein. Der Mischschmelzpunkt von beiden liegt bei 301½—302½° C.

Über eine auffällige Bildung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons

Von

Karl Brunner und Heimo Moser

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Bei der Darstellung von Oxindol durch Erwärmen von Azetylphenylhydrazin mit Kalk[1] ist die Ausbeute im Vergleich zu der bei Phenylhydraziden homologer Fettsäuren durch gleiche Behandlung erhaltenen Indolinone sehr gering.

Auch die bei diesem Prozeß der Indolinonbildung zugrunde liegende Ammonabspaltung bleibt weit zurück hinter der bei den Phenylhydraziden homologer Fettsäuren gemessenen, selbst wenn Azetylphenylhydrazid mit Kalk, statt wie es sonst hinreicht, nicht bloß auf 200°—230°, sondern auf 300° erhitzt wird.

Es führte diese Beobachtung zur Vermutung, daß Azetylphenylhydrazid unter diesen Versuchsbedingungen größtenteils unverändert bleibe, oder statt Oxindol eine andere stickstoffreichere Verbindung liefere.

Versuche, die zur Begründung dieser Vermutung ausgeführt wurden, ergaben, daß Azetylphenylhydrazin, wenn die bei 300° harzartige Zersetzungsprodukte verursachende Wirkung des Kalks durch Verdünnung des Reaktionsgemisches mit einem indifferenten Mittel, wir wählten hiezu entwässertes Kaliumazetat, teils selbst bei 320° noch in erheblicher Menge unverändert bleibt, teils ein im Vergleich zu Oxindol an Stickstoff reicheres Produkt bildet. Dieses konnte zufolge der verlustreichen Trennung von amorphen Produkten zwar nur in geringer Menge erhalten, aber wegen der guten Kristallisationsfähigkeit doch so gereinigt werden, daß es sicher als 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon erkannt wurde.

Um Andeutungen zur Erklärung der in diesem Falle auffälligen Bildung eines Pyrazolonderivates zu erhalten, wurden die Versuchsbedingungen vereinfacht, Kalk eliminiert und nur mit entwässertem Kaliumazetat auf 300—320° erhitzt. Hiebei konnte nun im Destillate Benzol, Anilin und Azetylphenylhydrazid, im Rückstande neben viel verharzter Substanz die Anwesenheit einer gegen Phenolphthalein alkalisch reagierenden Substanz, deren Isolierung nicht gelang, die auch nur in geringer Menge vorhanden sein konnte, da wenige Tropfen zehntel-nor-

[1] Monatsh. Chem. *18*, 1897, S. 531, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *106*, 1897, S. 531.

maler Säure zur Neutralisation hinreichten, nachgewiesen, aber kein Pyrazolonderivat aufgefunden werden.

Zur Entstehung des letzteren war somit eine Base erforderlich. Um dabei, wenn möglich, die Ausbeute etwa an Oxindol oder an Phenyl-methyl-pyrazolon zu erhöhen, wurde ein inniges Gemenge von Azetylphenylhydrazid und frisch geschmolzenem Kaliumazetat erstens mit trockenem Natriumalkoholat[2], dann mit Magnesiumoxyd, endlich mit Zinkoxyd in gleicher Weise wie vorher mit Kalk auf 300—320° erhitzt und nach der Einwirkung untersucht. Natriumalkoholat und Zinkoxyd ergaben schlechtere Resultate als die Versuche mit Kalk, Magnesiumoxyd aber verbesserte etwas die Ausbeute an Phenyl-methyl-pyrazolon, ließ jedoch kein Oxindol entstehen.

Zur Gewinnung des Pyrazolonderivates befolgten wir nun folgendes Verfahren:

5 *g* frisch geglühtes Magnesiumoxyd und 4 *g* frisch geschmolzenes Kaliumazetat wurden zunächst in einer vorgewärmten Reibschale innig gemengt und mit 4 *g* Azetylphenylhydrazid verrieben. Das verwendete Azetylphenylhydrazin haben wir aus reinem Phenylhydrazin, Essigsäureanhydrid mit nachträglichem Zusatz von Lauge und Umkristallisieren des nach vollständigem Erkalten auf der Nutsche gesammelten Hydrazides aus heißem Wasser dargestellt. Es zeigte nach dem Trocknen den reinem symmetrischem Azetylphenylhydrazid zukommenden Schmelzpunkt bei 128·5°. Das innige Gemenge haben wir in einen Rundkolben von ca. 150 cm^3 Inhalt gebracht, den Kolben mit einem Kork verschlossen, durch den ein kurzes Gaszuleitungsrrohr und ein schief nach aufwärts führendes Luftkühlrohr führte. Der Kolben wurde, nachdem einige Minuten gereinigter und getrockneter Wasserstoff durchgeleitet worden war, in einem Stativ fest eingeklemmt und in ein vorher geschmolzenes Legierungsbad so tief eingesenkt, daß der Inhalt ganz von der Legierung umhüllt war. Die Temperatur des Metallbades steigerten wir rasch auf 300—320° und erhitzten drei Stunden bei dieser Temperatur, während immer ein langsamer Wasserstoffstrom durch den Kolben hindurchging. Schließlich wurde der Kolben aus dem Legierungsbade herausgehoben und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Hernach gaben wir, um das bei der Reaktion in geringer Menge entstandene Benzol, Anilin und noch unveränderte Azetylphenylhydrazin zu beseitigen, mit Kaliumkarbonat getrockneten Äther hinzu und kochten noch zweimal am Rückflußkühler mit Äther aus. Das nach der Beseitigung der ätherischen Lösung im Kolben festhaftende Reaktionsgemisch befreiten wir durch Erwärmen des offenen Kolbens im Wasserbade und endlich durch mehrstündiges Stehenlassen im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure vollständig vom Äther. Der Inhalt des Kolbens wird, um ein Zusammenschmelzen harzartiger Massen zu vermeiden, mit kaltem Wasser bedeckt und mehrere Stunden der Einwirkung des Wassers überlassen. Wir brachten die Masse dann nach mehrmaliger Erneuerung des Wassers vollständig aus dem Kolben in eine Reibschale und übersättigten darin nach dem Zerreiben der festen Teile mit den angesammelten wässerigen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure. Für die angewendete Menge waren hiezu 70 cm^3 verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·115 erforderlich. Vermeidet

[2] C. F. Boehringer & Söhne verwenden bei dem von ihnen patentierten Verfahren zur Darstellung der Indolinone, D. R. P. Nr. 218727, erteilt 1910, Alkalialkoholate.

man bei der Übersättigung eine erhebliche Temperaturerhöhung, so bleibt ein festes weißliches Produkt, das vermutlich aus Zersetzungsprodukten des Oxindols entstanden ist, unlöslich zurück. Die davon befreite Lösung, welche viel Magnesiumsulfat, Kalziumazetat, etwas freie Essigsäure und Schwefelsäure und endlich das entstandene Pyrazolonderivat enthält, wird, um letzteres in ätherische Lösung zu bringen, wiederholt mit Äther geschüttelt. Die gesammelten ätherischen Lösungen werden durch Abdestillieren des Äthers und mehrstündiges Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Kalk und Paraffin möglichst vollständig von Äther und Essigsäure befreit. Zur Reinigung des meist noch nicht völlig kristallisierten Rückstandes, dessen Menge nur 7·5% des verwendeten Azetylphenylhydrazides betrug, wurde er in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff durch Kochen unter Rückflußkühlung gelöst. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurden die abgeschiedenen Kristalle auf der Nutsche gesammelt und nach dem Verdunsten des noch anhaftenden Lösungsmittels aus heißem Wasser umkristallisiert.

Die so erhaltenen Kristalle waren durchsichtige, trapezförmige Blättchen mit blaßgelber Farbe, die bei 166—167° schmolzen.

4·677 *mg* gaben: 11·832 *mg* Kohlendioxyd und 2·364 *mg* Wasser
4·980 *mg* gaben: 0·723 cm^3 Stickstoff bei 703 *mm* Druck und 14°.
Ber. für $C_{10}H_{10}ON_2$: C 68·92%, H 5·79%, N 16·09%.
Gef: C 68·99%, H 5·66%, N 15·97%.

Das Verhalten der Substanz zu Lösungsmitteln, der Schmelzpunkt und die Resultate der Elementaranalyse weisen darauf hin, daß hier das von L. Lederer[3] zuerst dargestellte Phenylmethylisopyrazolon vorliegt, das hernach von Fr. Stolz[4] bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eine Lösung von Azetylphenylhydrazid und Azetessigester in Toluol beobachtet, mit besserem Erfolg aber von Carl Mayer[5] auf Veranlassung von A. Michaelis durch direkte Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Azetessigester und Azetylphenylhydrazid oder Benzoylphenylhydrazid hergestellt wurde.

Die ausführlichen Berichte von A. Michaelis[6] über die Eigenschaften des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons gaben uns noch weitere Anhaltspunkte, um jeden Zweifel auszuschließen, daß die unter obigen Versuchsbedingungen durch Erhitzen von Azetylphenylhydrazid gewonnene Verbindung dieses Pyrazolonderivat ist.

Zunächst stellten wir uns zum direkten Vergleich nach C. Mayer[7] aus Azetylphenylhydrazid und Azetessigester mit Phosphortrichlorid 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon her: die nach der Reinigung erhaltenen Kristalle schmolzen bei 167°, eine Mischprobe mit dem von uns erhaltenen Produkt schmolz bei derselben Temperatur.

---

[3] J. prakt. Chem. *45*, 1892, S. 90.
[4] J. prakt. Chem. *55*, 1897, S. 164.
[5] Ber. D. ch. G. *36*, 1903, S. 717.
[6] Liebigs Ann. *338*, 1905, S. 273.
[7] Liebigs Ann. *338*, 1905, S. 273 u. f.

Ferner stimmte auch das Pikrat, das aus einer alkoholischen Lösung beider Substanzen beim freiwilligen Verdunsten auskristallisierte und gelbe Schuppen darstellte, die durch Waschen mit Eisessig und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurden, im Schmelzpunkt 141° mit dem nach C. Mayer hergestellten überein. Wozu allerdings zu bemerken ist, daß das Pikrat wegen der verlustreichen Reinigung für den Identitätsbeweis wenig geeignet ist.

Einen untrüglichen Beweis lieferte die Identität des Bromderivates. Wir fügten zu einer Lösung des von uns durch Erhitzen des Gemenges von Azetylphenylhydrazid, Magnesiumoxyd und Kaliumazetat erhaltenen Pyrazolonderivates in Eisessig Brom in gleich molekularer Menge. Nachdem Entfärbung eingetreten war, fiel auf Zugabe von Wasser ein aus weißen, kleinen Kristallen bestehender Niederschlag. Diese Ausscheidung wurde nach einstündigem Stehen auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und durch Erkaltenlassen einer Lösung in kochendem Alkohol umkristallisiert. Wir erhielten so Kristalle, die bei 241° schmolzen.

0·1259 *g* des Produktes gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·0948 *g* Bromsilber.
Ber. für $C_{10}H_9ON_2Br$: Br 31·59%.
Gef.: Br 32·04%.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Bromderivates stehen in vollständiger Übereinstimmung mit dem von C. Mayer und A. Michaelis[8] hergestellten 1-Phenyl-5-methyl-brom-3-pyrazolon.

In der chemischen Literatur ist nur ein Versuchsergebnis auffindbar, das mit der hier behandelten Beobachtung der Bildung eines Pyrazolonderivates durch Erhitzen von Azetylphenylhydrazid zum Vergleich herangezogen werden kann.

Eug. Bamberger berichtete[9], daß Formylphenylhydrazid beim Erhitzen für sich — wenn auch nur im geringen Betrage — Diphenyltetrazolin und Wasser bilde, und gab hiefür das Schema an:

$$\begin{matrix} C_6H_5-NH-NH-COH \\ HCO-NH-NH-C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5N-N=CH \\ \| \quad\quad | \\ HC=N-NC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Mit Azetylphenylhydrazid gelang es aber, wie er mitteilte, nicht, durch Erhitzen analog ein Dimethyldiphenyltetrazolin darzustellen.

Bei unserer Arbeit wurde das Erhitzen des Azetylphenylhydrazides bei Gegenwart einer Base ausgeführt, die eine Abspaltung von Phenylhydrazin[10] aus zwei Molekülen des Azetyl-

[8] ibidem S. 280.
[9] Ber. D. ch. G. *30*, 1897, S. 1263.
[10] Phenylhydrazin zerfiel bei der hohen Temperatur in Ammoniak und die vorhin auf Seite 683 angeführten Zersetzungsprodukte.

phenylhydrazides unter Austritt von Wasser veranlassen konnte, wodurch der Vorgang nach dem Schema verlief:

$$C_6H_5-NH-NH=CO-CH_3 \;=\; H_3C-CO-NH-NH-C_6H_5$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5-N-NH-CO-CH \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\

Über Azetylholz, über die Bindung der Inkrusten und über einen neuen Weg zur Trennung der Holzbestandteile

Von

Hermann Suida und H. Titsch[1]

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Frage nach Art der Verknüpfung der nativen Zellulose mit ihren Begleitern (den Inkrusten) ist ungeachtet einer Reihe von wesentlichen Forschungsarbeiten noch nicht geklärt worden. In dem Buch „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter" von K. Hess, Leipzig 1928, sind auf Seite 32 bis 36 die bisherigen Arbeiten, welche diese Frage betreffen, und auch die recht gegensätzlichen Ansichten über die Art des Verbundenseins der Zellulose mit ihren Begleitern niedergelegt. Eine Gruppe von Forschern betrachtet die Skelettsubstanz des Holzes als eine chemische esterartige Verbindung (also nach stöchiometrischen Gesetzen) zwischen Zellulose und inkrustierenden Stoffen[2]. Die gegenteilige Ansicht, nach welcher die Zellulose mit ihren Inkrusten in keinerlei chemischer Verbindung steht, findet ebenfalls zahlreiche Vertreter, zu welchen auch K. Hess zählt. Die letzte Ansicht wird besonders durch die Tatsache zu stützen gesucht, daß verholzte Faser das gleiche Faser-Röntgendiagramm liefert wie die von ihren Inkrusten befreite „reine" Zellulose. Gegen diese Ansicht spricht der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, Zellulose durch physikalische, einfache Lösungsvorgänge ohne wesentliche chemische Beeinflussung aus inkrustiertem, natürlichem Material zu gewinnen. Dagegen läßt sich die Zellulose mehr oder weniger rein von den Begleitstoffen durch Lösungsvorgänge trennen, sobald man das natürliche Rohmaterial einer schwachen Behandlung mit hydrolysierend wirkenden Mitteln unterzieht. Durch diese Vorbehandlung wird in den meisten Fällen die Struktur des natürlichen Materials, insbesondere des Holzes, nicht verändert, aber man kann hernach durch Lösungsvorgänge entweder den Inkrustenanteil oder die Zellulose abtrennen. Typische Beispiele für derartige erfolgreiche Trennungen sind einerseits die Methode von A. Friedrich und J. Diwald[3], bei welcher nach Behandlung von Holz mit

[1] I. Mitteilung über diesen Gegenstand Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 948.

[2] Vgl. auch H. Wislicenius, „Über Probleme der stofflichen Holzforschung" Z. ang. Chem. *41*, 1928, S. 1312, 1345.

[3] Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 31, 597, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 31, 597.

verdünnter Salzsäure das Lignin in alkoholische Lösung übergeführt wird, und anderseits die Methode von K. Freudenberg, M. Harder und Laura Markert[4], bei welcher nach einer Kochung mit 1%iger Schwefelsäure Holzzellulose mit Kupferoxydammoniak in Lösung gebracht wird. In beiden Fällen wird ein typisch hydrolysierendes Mittel, eine verdünnte, wässerige Mineralsäure, angewandt.

Es wurde auch versucht, Holzsubstanz chemisch derart zu substituieren, daß in ihre wesentlichen Bestandteile neue chemische Gruppen eintreten. Hiebei bleibt die Holzsubstanz nach den bisherigen Erfahrungen in ihrer Struktur unverändert. Es gibt Substitutionsmethoden, welche bei ihrer Durchführung irgendeine wesentliche hydrolysierende Wirkung auf eine etwa vorhandene chemische Bindung zwischen den Holzbestandteilen nicht ausüben können.

Von dem Gedanken ausgehend, bei einer Zerlegung von so substituierter Holzsubstanz weitere Aufschlüsse über die gegenseitige Bindung der Holzbestandteile zu erhalten, haben wir vor einiger Zeit schonende Azetylierungsversuche durchgeführt[5]. Im Gegensatz zu W. Fuchs[6] haben wir ohne Azetylierungskatalysatoren, durch welche in der Regel Hydrolysenvorgänge nicht ganz ausgeschlossen werden können, gearbeitet. Aus dem erhaltenen Azetylholz ließen sich Holzbestandteile durch Lösungsmittel nicht abtrennen. Aber auch die Azetylierung unter Mitverwendung von allerdings sehr geringen Mengen (1·25% der Holzsubstanz) an konzentrierter Schwefelsäure durch W. Fuchs lieferte nur vollständig unlösliches Azetylholz. Daraus schließen wir, daß konzentrierte Schwefelsäure in geringen Mengen und in wasserfreien organischen Lösungsmitteln eine hydrolysierende Wirkung auf das Holz nicht auszuüben vermag.

Wir haben unsere Versuche über die Azetylierung von Holz und die Spaltung von Azetylholz fortgesetzt. Angeregt durch die Arbeit von K. Hess und N. Ljubitsch[7] über die Azetylierung von Zellulose unter Zuhilfenahme von Pyridin haben wir eine Reihe von Azetylierungsversuchen an entharztem und „entgummiertem" Buchen- und Fichtenholz durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß wir über die von uns früher angegebene Azetylzahl von 23·4% (beim Behandeln mit kochendem Essigsäureanhydrid allein) und 26·4% (beim Nachbehandeln mit kochendem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin durch 20 Stunden) durch andauernde Mitverwendung von Pyridin bzw. Pyridin-Dimethylanilin wesentlich hinausgelangen konnten. Der höchste auf diese Weise erzielte Wert betrug bei Buche 35·3%, bei Fichte 36·1% Azetyl. Dieses Ergebnis wurde aber erst nach vieltägiger Behandlung bei 100° erzielt und die Holzsubstanz blieb hiebei nicht mehr unangegriffen. Mit Pyridin trat starke Humi-

[4] Ber. D. ch G. *61*, 1928, S. 1760.
[5] Vgl. H. Suida und H. Titsch, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1599.
[6] Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 948.
[7] Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1460.

fizierung der Holzsubstanz ein, mit Pyridin-Dimethylanilin blieb die Holzsubstanz hellfarbig, dagegen gingen wesentliche Anteile derselben (bis zu 20%) in der Reaktionsflüssigkeit unter starker Verfärbung in Lösung. Um so unverständlicher schienen uns daher die von W. Fuchs[8] und O. Horn[9] beim Azetylieren mit Essigsäureanhydrid (Temperaturmaximum 60°) in Gegenwart von sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Resultate (42·2% Azetyl bei entharztem Buchenholz und 41% Azetyl bei entharztem Fichtenholz). Herr W. Fuchs stellte uns so azetyliertes Fichten- und Buchenholz zur Verfügung. Die Präparate glichen den unsrigen im Ansehen vollständig und gaben entsprechend der Angabe an Lösungsmittel keine wesentlichen Mengen ab. Wir hatten schon seinerzeit entgummiertes Buchenholz genau nach der Vorschrift von W. Fuchs azetyliert und waren nur zu einem sehr niedrigen Wert gelangt, was uns bei der angewandten niedrigen Azetylierungstemperatur und der minimalen Menge Schwefelsäure durchaus erklärlich schien[10]. Da aber W. Fuchs und auch O. Horn mit nicht entgummiertem Material gearbeitet haben, so haben wir auch entharztes, nicht entgummiertes Buchen- und Fichtenholz nach der Vorschrift von W. Fuchs, aber unter Anwendung von 12·5% Schwefelsäure, bezogen auf das Holz, azetyliert. Wir gelangten beim Fichtenholz bei einem Versuch zu 33·4% Azetyl, bei einem zweiten Versuch ohne Benutzung der von W. Fuchs angegebenen Apparatur bei 25° mit 10% Schwefelsäure zu 35·5% Azetyl und bei einem dritten Versuch mit nur 8% Schwefelsäure und bei einer Temperatur von 28°, aber in einem Bronzeknetapparat nach Werner-Pfleiderer, bis zu 37·8% Azetyl. Bei Buche gelangten wir in der Apparatur von W. Fuchs, aber mit 12·5% Schwefelsäure, bis zu 35·6%, bei Benutzung des Knetapparates, Anwendung von nur 8% Schwefelsäure und einer Maximaltemperatur von 30° zu 36·3% Azetyl. Alle diese Präparate hatten helle, fast weiße Farbe, so wie die Fuchsschen Präparate, zeigten volle Holzstruktur und gaben an Lösungsmittel nichts Wesentliches ab. Nach unseren Versuchen kommt man also ohne irgendwelche Zerstörung von Holzsubstanz bei der Azetylierung von nicht entgummiertem Holz über 36—38% Azetyl nicht hinaus.

Wir überzeugten uns nun an uns von Herrn W. Fuchs übersandtem Azetylbuchenholz, welches nach der Veröffentlichung von O. Horn einen Azetylgehalt von 42·2% aufweisen soll, daß auch dieses Präparat nicht mehr als 37·5% Azetyl enthält. Es zeigt sich also auch hier beste Übereinstimmung mit unseren Grenzwerten. Wir haben bei diesem Anlaß auch die Azetylbestimmungsmethode von H. Ost und T. Katayana[11] mit der

[8] l. c.

[9] Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 2543.

[10] Nach dem Entgummieren sind die letzten Alkalireste nur äußerst schwer zu entfernen und könnte eine so geringe Schwefelsäuremenge (1·25% vom Holz) durch diese Alkalireste noch weiter verringert worden sein.

[11] Z. ang. Chem. *29*, 1912, S. 1467.

Methode von K. Hess und W. Weltzien[12] verglichen, weil von W. Fuchs und O. Horn die Ostsche, nach unserer Ansicht besonders beim Holz nicht ganz einwandfreie Methode verwendet wurde, haben aber gefunden, daß die Abweichungen der Werte bei Anwendung der beiden Methoden unwesentlich sind.

Bei den Versuchen, den Azetylgehalt von Holz unter möglichster Schonung des Materials höher zu treiben, bei welchen wir uns eines Original-Werner-Pfleiderer-Versuchsknetapparates mit Kühl- und Heizmantel und 1 *l* Nutzinhalt bedienten, gelangten wir zu sehr bemerkenswerten und neuartigen Ergebnissen. Während bei allen diesen Versuchen nicht entgummiertes Holz, wie schon oben angedeutet, wohl Azetylspitzenwerte lieferte, aber in seiner Struktur unverändert und in Lösungsmitteln und in der Reaktionsflüssigkeit im wesentlichen unlöslich verblieb, ging entgummiertes Buchenholz unter Bedingungen, wie sie bei der schonenden Herstellung von Azetylzellulose angewendet werden, glatt in eine sirupartige, fadenziehende, glasige und helle Masse über, in welcher nur geringe Mengen unveränderten, faserigen Materials verblieben, so wie dies ja auch bei der Azetylierung reiner Zellulose meist unvermeidlich ist. Da unter solchen Bedingungen Zellulose in ihrer Micellarstruktur nach H. Mark und K. H. Meyer[13] im wesentlichen unverändert bleibt, so kann man nicht annehmen, daß bei der uns gelungenen, ganz analogen Überführung der Holzsubstanz in löslichen Zustand unter vollständiger Aufhebung der natürlichen Grobstruktur wenigstens bei ihrem Zelluloseteil eine Zerstörung der Micellen erfolgt sei.

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. Wedekind und J. R. Katz[14] dürfte auch dem Lignin eine Micellarstruktur zukommen. Das natürliche Lignin ist aber eine sehr empfindliche Substanz, bei der sich meistens irgendwelche Eingriffe sofort äußerlich durch Verfärbung kennzeichnen. Da bei dem von uns beobachteten Auflösungsvorgang des Buchenholzes solche Anzeichen eines Ligninangriffes nicht zu beobachten waren und wasserlösliche Anteile bei dieser Azetylierung nicht entstanden, sich vielmehr nur die ganze verflüssigte Masse in Chloroform löslich erwies, so dürfte durch diese erstmals beobachtete Auflösung des Holzes ein vielleicht fruchtbarer Weg für die weitere Forschung über den Zustand der nativen Zellulose und des nativen Lignins und über den Zusammenhang dieser Holzbestandteile gegeben sein.

Die Auflösung des entgummierten Buchenholzes erfolgt in einem Azetylierungsgemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig, dem ganz analog wie bei der Zelluloseazetylierung 8—14% konzentrierte Schwefelsäure, bezogen auf die Holzmenge, bei

---

[12] Liebigs Ann. 435, 1923, S. 65; vgl. auch „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter" von K. Hess, Leipzig 1928, S. 417.

[13] Z. physikal. Chem. 1929, S. 115 ff.

[14] Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1172.

sorgfältiger Kühlung unterhalb 15° C zugemischt werden. Wird die Temperatur über 30° gesteigert, so zeigen sich schon deutliche, wenn auch nicht sehr wesentliche Zersetzungsvorgänge. Nur in diesem Falle gelingt es, den Azetylgehalt des gelösten Holzes auf etwa 40% zu steigern, während bei vollständig schonender Verflüssigung ohne beobachtbare Zersetzungserscheinungen ein Azetylgehalt von 37—39% erzielt wird. Entfernt man in geeigneter Weise die geringen Mengen unangegriffener Holzsubstanz und gießt bei vorsichtiger Neutralisation der Schwefelsäure mit Natriumazetat in Wasser, so erhält man ein stengeliges, fast weißes Azetylierungsprodukt, das im Aussehen der technischen Azetylzellulose weitgehend gleicht und welches in Chloroform eine klare, viskose Lösung gibt, sich in Azeton aber nur ungefähr zu 20% löst.

Man gelangt also bei entgummiertem Buchenholz mit Schwefelsäure als Katalysator unter Ausschluß von Wasser zwar zu nur wenig höheren Azetylwerten als mit Basenkatalysatoren, erzielt aber bei niedriger Temperatur ein ganz anderes Resultat als mit Basen bei hoher Temperatur. Die Wirkung der mechanischen Behandlung im Knetapparat ist bloß eine für den Auflösungsvorgang befördernde, aber keine prinzipielle; denn durch Azetylieren von entgummiertem Buchenholz im Glaskolben ohne jede mechanische Behandlung, sonst aber unter gleichen Bedingungen wie im Knetapparat, erzielt man ebenfalls eine weitgehende Homogenisierung unter Auflösung der Holzstruktur, nur bleiben größere Mengen Holz (zirka 30%) nicht gelöst. Ein gleicher Azetylwert von entgummiertem und von nicht entgummiertem Material muß aber keineswegs einem gleichen Azetylierungsgrad der azetylierbaren Holzbestandteile entsprechen, da man über den Grad der Azetylierbarkeit der beim Entgummieren entfernten Bestandteile keine Kenntnis besitzt.

Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß unter gleichen Azetylierungsbedingungen (Essigsäureanhydrid, Eisessig und 1—12% Schwefelsäure vom Holz) nicht entgummiertes Buchenholz ein im Zusammenhang der Bausteine unverändertes, unlösliches Azetylholz liefert, während nach Entgummierung die gleiche Behandlung zu einer Aufhebung der Grobstruktur und zur Löslichkeit in Chloroform führt.

Wenn in dem einen Fall keine Hydrolyse einer etwa vorhandenen esterartigen Verbindung der Zellulose mit ihren Begleitern erfolgte, so könnte man eine solche auch im anderen Falle nicht annehmen. Würde also eine chemische Verbindung zwischen Zellulose und Begleitern im Holz vorliegen, so müßte diese wohl auch in löslich gemachtem Azetylbuchenholz noch bestehen; anderenfalls müßte nach Aufhebung der Grobstruktur substituiertes Lignin oder nach Verseifung der Azetylverbindungen das Lignin selbst von der Azetylzellulose bzw. Zellulose durch reine Lösungsvorgänge getrennt werden können. Wir haben bei der Aufarbeitung der aufgelösten Holzsubstanz durch

Azeton eine Trennung in zwei Teile erzielt, von welchen der azetonunlösliche infolge der niedrigen Methoxylzahl (1·4—1·7%) nur wenig Lignin enthalten kann und die Hauptmenge der Zellulose enthalten muß. Da aber bekanntlich bei der sog. Entgummierung des Holzes aus dem Buchenholz das Xylan nicht vollständig entfernt wird, so können wir vorläufig aus den Azetylzahlen dieses azetonunlöslichen, zellulosereichen Anteiles keine bindenden Schlüsse ziehen. Durch Lösungsmittel ließen sich das azetonlösliche und das azetonunlösliche Präparat nicht weiter trennen. Verseift man aber die beiden Präparate mit verdünnter Natronlauge, so entstehen vollständig chloroformunlösliche Produkte. Beide Anteile zeigen neuerdings das Verhalten des in der Struktur unveränderten Holzes. Der azetonlösliche Teil des azetylierten Holzes ist jedenfalls an Lignin hoch angereichert (zirka 10% Methoxyl) und stellt ein weißes Pulver dar. Aus Chloroform wird der azetonunlösliche Anteil als eine hornartige, gelblichweiße Masse erhalten, die sich etwa so wie die Primärazetate der Zellulose zu einem nicht sehr zähen, aber homogenen Film gießen läßt. Das Verseifungsprodukt des azetonlöslichen Azetats wird als weißes Pulver, der verseifte, azetonunlösliche Anteil des Azetats als opake, fast weiße, elastische, zellstoffähnliche Masse erhalten. Es darf nicht verschwiegen werden, daß die geringfügige Menge der in Struktur verbliebenen, bei der Azetylierung nicht in Lösung gegangenen Holzmasse eine wesentlich höhere Methoxylzahl zeigt als nicht verflüssigtes Azetylbuchenholz, so daß eine Anreicherung von Ligninbestandteilen in diesem kleinen Rückstande oder eine Herauslösung von Azetylzellulose anzunehmen ist.

Wir haben auch versucht, entharztes und entgummiertes Fichtenholz in gleicher Weise zu verflüssigen. Die bisherigen Versuche haben jedoch gezeigt, daß bei den oben angegebenen Bedingungen eine so weitgehende Verflüssigung der Fichtenholzsubstanz nicht eintritt. Ein Teil der Holzsubstanz geht zwar ebenfalls in den schleimigen, strukturlosen Zustand über, doch ist der in Holzstruktur verbliebene Anteil noch so groß, daß man nicht sagen kann, die Skelettsubstanz des Holzes sei im wesentlichen verflüssigt worden. Wir werden die Versuche, beim Fichtenholz zu einem gleichen Ziel zu gelangen, unter Abänderung der Bedingungen fortsetzen. Immerhin ist der schon jetzt erwiesene deutliche Unterschied im Verhalten von Weichholz und Hartholz auffallend und könnte in erster Linie auf den verschiedenen Pentosangehalt von Fichten- und Buchenholz zurückgeführt werden. Durch das Herauslösen von etwa 20% Holzsubstanz beim Entgummieren des Buchenholzes könnten größere Narben im Micellargefüge der Buchenholzzellulsoe entstanden sein, so daß bei der Azetylierung, besonders gut mit mechanischer Behandlung, eine Lockerung des Micellargefüges unter Aufhebung der Holzstruktur bei Buchenholz leichter gelingt als bei Fichtenholz.

Wir setzen die Versuche zunächst in der Richtung fort, daß wir die aus der Lösung wiedergewonnene verseifte Holzsubstanz mit Kupferoxydammoniak behandeln, um zu sehen, ob, so wie dies nach der erfolgten Hydrolyse nach K. Freudenberg[15] gelingt, Zellulose von Ligninsubstanz getrennt werden kann. Der Ausfall dieser Versuche könnte eine wesentliche Entscheidung über die Art der Vergesellschaftlichung von Zellulose mit Begleitern bieten. Gelingt ein Herauslösen des größten Teiles der Zellulose nach der Methode von K. Freudenberg nicht, so würde wohl eindeutig auf eine Art chemischer Bindung zwischen der Zellulose und ihren Begleitern im natürlichen Zustande zu schließen sein. Gelänge anderseits das Herauslösen der Zellulose, so würde das mehr für eine nicht chemische Bindung zwischen Zellulose und Begleitern sprechen, wenngleich in diesem Falle ein eindeutiger Schluß nicht zulässig wäre, da man ja eine mögliche hydrolysierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure im organischen Lösungsmittel auch bei niedrigeren Temperaturen auf das Holz nicht ganz als ausgeschlossen betrachten kann.

Nach den beobachteten Azetylwerten des Azetylholzes und der daraus isolierten Azetylzellulose könnte es sich, wenn irgendeine chemische Bindung zwischen Zellulose und ihren Begleitern vorliegt, nicht um eine stöchiometrische Vereinigung von $C_6H_{10}O_5$-Komplexen mit fremden Stoffen handeln, da von den in einem solchen Komplex verfügbaren drei Hydroxylgruppen schon mehr als zwei durch Azetyl abgesättigt sind. Es gibt aber auch andere Möglichkeiten einer chemischen Hauptvalenzverbindung zwischen Zellulose und ihren Begleitern.

Eine solche fassen H. Mark und K. H. Meyer[16] ins Auge, wenn sie annehmen, daß in gewissen Fällen nur die an der Oberfläche eines Zellulosemicells liegenden Hydroxylgruppen in Reaktion treten. Es könnten aber auch nur einzelne Hydroxylgruppen jeder einzelnen Hauptvalenzkette eines Micells mit Fremdstoffen in Reaktion getreten sein. Dieser letztere Fall ist aber unwahrscheinlich, weil dann diese Fremdstoffe in das Zellulosemicell hineingewachsen sein müßten, was unbedingt eine Erweiterung des Raumgitters zur Folge hätte, so daß die betreffende native Zellulose ein sehr undeutliches Faserdiagramm zeigen müßte. In diesem Falle würden auch bei der Zerschlagung des Micells unter Schonung der Hauptvalenzketten ziemlich einheitliche Bruchstücke entstehen müssen, welche chemisch die Zusammensetzung des nativen Materials (des Holzes) aufweisen müßten. Nun kann man aber aus dem Holz selbst unter Erhaltung der groben Faserstruktur sehr reine Zellulose erhalten, was nicht gut möglich wäre, wenn zur Erreichung dieses Zieles innerhalb des Micells Hauptvalenzbindungen zwischen Zellulose und Fremdsubstanz

[15] l. c.

[16] Z. physikal. Chem. 1929, S. 136, 137; vgl. auch P. Waentig, Zellulosechemie *10*, 1929, S. 81 ff.

gesprengt worden wären. Wenn dagegen eine chemische Hauptvalenzbindung zwischen Zellulose und ihren Begleitstoffen nur durch die an der Oberfläche eines Zellulosemicells liegenden Hydroxylgruppen vermittelt wäre, so würden an dieser chemischen Bindung nur einzelne Hauptvalenzketten des Zellulosemicells (die den äußeren Mantel des Micells bildenden) beteiligt sein. Wird durch schwach hydrolysierend wirkende Mittel die äußerste Schale des Zellulosemicells mit den daran hängenden, fest haftenden Fremdsubstanzen abgetrennt, so könnte sehr wohl eine gereinigte Zellulose übrigbleiben, die noch Trägerin von allen Eigenschaften der nativen Zellulose ist. Die Fremdstoffe mit geringen Anteilen ganz oder teilweise hydrolysierter Zellulose würden entfernt sein. Ein solcher Vorgang vollzieht sich ja bei den meisten Gewinnungsprozessen von Zellulose aus stark inkrustiertem natürlichem Material und unter den abgetrennten Fremdstoffen finden sich stets Hydrolysierungsprodukte der Zellulose, insbesondere Glukose, vor. Unter solchen Voraussetzungen müßten die Begleitstoffe der nativen Zellulose wenigstens in den äußeren Teilen des Makromicells (der Faser) teilweise zwischen den Micellen der Zellulose eingebettet sein. Weisen solche Fremdstoffe, wie dies kürzlich für das Lignin wahrscheinlich gemacht wurde, ebenfalls Micellarstruktur auf, so könnte man die native Zellulose oder in weiterer Konsequenz das Holzskelett als ein **heteromicellares Gebilde** ansehen, während „gereinigte Zellulosefaser", insbesondere wenn sie aus einem inkrustenarmen natürlichen Material stammt, als **homomicellares Gebilde** anzusprechen wäre[17]. Das Faserröntgendiagramm gestattet keine deutliche Unterscheidung zwischen verschiedenen Zellstoffen und liefert auch bei gequollenen Zellulosen keine klaren Unterscheidungsmerkmale zwischen Präparaten verschiedener Herkunft und verschiedenen physikalischen Verhaltens. Die Einschiebung von Fremdkörpern (Fremdmicellen) in den Micellarkomplex einer Zellulose wird, wenn diese Fremdkörper für sich kein deutliches Interferenzbild geben, im Faserdiagramm der Zellulose lediglich durch eine Verwischung der Interferenzpunkte registriert, die sehr geringfügig werden kann, wenn die Einschiebungen nur in einem kleinen Teil (in der äußeren Kruste) des Makromicells (der Faser) erfolgt ist.

Beschreibung der Versuche.

I. Azetylierungsversuche in Gegenwart von Basen.

Buchenholz:

Rotbuchenholz wurde auf der Bandsäge in dünne Lamellen geschnitten und das erhaltene Sägemehl durch ein Sieb mit 75 Maschen pro Zoll durchgeschlagen. Das gesiebte Holzmehl wurde in einem großen Soxhletapparat mit einer Mischung von Benzol-Alkohol 1 : 1 Vol. erschöpfend extrahiert, wobei an Harz-

[17] Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, „Über den Bau des kristallisierten Anteiles der Zellulose", Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 611.

und Wachsbestandteilen 2—3% vom Holzgewicht entfernt wurden. Das entharzte Holzmehl wurde nach der Vorschrift von A. Friedrich und J. Diwald[18] durch viermaliges Behandeln mit der 20fachen Menge 5%iger Natronlauge bei Raumtemperatur je 48 Stunden unter Rühren entgummiert. Nach jeder Operation wurde auf der Nutsche mit heißem Wasser gründlich gewaschen, bis das Waschwasser farblos abfloß. Das entgummierte Holz wurde bei 60° getrocknet. Der Wassergehalt dieses für die weiteren Versuche verwendeten Holzes betrug 7—8%, der Entgummierungsverlust betrug 21% vom entharzten, getrockneten Holz. Nach dem Entgummieren enthält das Buchenholz kein Azetyl mehr, während der Azetylgehalt des entharzten Buchenholzes 4·3% betrug. Der Methoxylgehalt des entharzten, wasserfreien Buchenholzes betrug 6%, der des entharzten und entgummierten wasserfreien Buchenholzes 7·3%.

0·1578 *g* Buchenholz, entharzt, wasserfrei, gaben 0·0714 *g* AgJ, 5·98% OCH_3.
0·3089 *g* „ „ „ „ 0·1732 *g* AgJ, 7·39% OCH_3.
0·3259 *g* „ „ „ „ 0·1784 *g* AgJ, 7·23% OCH_3.

Fichtenholz:

Zur Verwendung kam ein Fichtenholz-Kaltschliff (Weißschliff), der, in kleine Stückchen zerrissen, mit Benzol-Alkohol 1 : 1 Vol. erschöpfend extrahiert wurde. Der extrahierte Stoff wurde geraspelt und wie beim Buchenholz entgummiert. Der so erhaltene entharzte und entgummierte Fichtenholzstoff diente lediglich als Vergleichsobjekt für die Azetylierung in Gegenwart von Basen.

Bruhnssche Verbandwatte 1 b:

Diese wurde zwei Stunden in 4 *n*-Natronlauge eingelegt; die Lauge wurde dann durch Pressen entfernt und mit Wasser erschöpfend ausgewaschen, das Wasser durch Pyridin verdrängt und die Baumwolle hernach wieder gepreßt, so daß nur ganz geringe Mengen Pyridin in der Baumwolle verblieben. Dieses Material diente lediglich als Vergleichsobjekt beim Azetylieren in Gegenwart von Basen gegenüber Buchenholz und gegenüber den Angaben von K. Hess und N. Ljubitsch[19]. Beim Versuch galt als Bezugswert die angewendete Gewichtsmenge der nicht präparierten käuflichen Bruhnsschen Verbandwatte.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß bei so lange dauernder Behandlung von Holz mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin, wie sie K. Hess für Baumwoll-Linters und Zellstoff in Anwendung brachte, schon starke Humifizierung des Holzes erfolgt, wurde versucht, das Pyridin durch Dimethylanilin zu ersetzen. Mit Dimethylanilin und Essigsäureanhydrid trat diese Erscheinung nicht ein, dagegen führte die Azetylierung nicht weit genug. Deshalb wurde auch mit einer Mischung von Essig-

[18] Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *134*, 1925, S. 31.
[19] l. c.

säureanhydrid und gleichen Teilen Pyridin und Dimethylanilin gearbeitet, in welchem Falle die Azetylierung sogar etwas weitergetrieben werden konnte als mit Pyridin allein, während eine wesentliche Humifizierung des Holzes nicht erfolgte.

I. Reihe:
15 *g* entharztes, entgumm. Buchenholz
75 *g* Essigsäureanhydrid
150 *g* Pyridin

II. und IV. Reihe:
15 *g* entharztes, entgumm. Buchenholz
75 *g* Essigsäureanhydrid
150 *g* Dimethylanilin

III. und V. Reihe:
15 *g* entharztes, entgumm. Buchenholz
75 *g* Essigsäureanhydrid
75 *g* Dimethylanilin
75 *g* Pyridin

VI. Reihe:
10 *g* entharztes, entgumm, Fichtenholz
75 *g* Essigsäureanhydrid
75 *g* Dimethylanilin
75 *g* Pyridin

VII. Reihe:
50 *g* Bruhnssche Verbandwatte
250 *g* Essigsäureanhydrid
250 *g* Dimethylanilin
250 *g* Pyridin

Sämtliche Reihen wurden in Schliffkolben mit kurzem Steigrohr und Chlorkalziumverschluß durchgeführt. Eine Bewegung der Masse erfolgte nicht. Die Versuche nach Reihe I, II, III und VII erfolgten am kochenden Wasserbad, die Versuche nach Reihe IV, V und VI im elektrisch beheizten Heraeus-Trockenschrank bei 100° C. Ein Unterschied zwischen den Reihen I, II, III und VII einerseits und IV, V, VI anderseits besteht darin, daß bei den ersteren nur die Stunden der Erhitzung am Wasserbad auf die Dauer der Versuche gezählt wurden, nicht aber die Nachtstunden, während welcher die Versuche unterbrochen wurden. Bei den Reihen IV, V und VI erfolgte während der ganzen Dauer des Versuches keine Unterbrechung der Erhitzung. Bei den Reihen IV und V wurde nach 15 Tagen mit Benzol verdünnt und gewaschen, das Holz getrocknet und mit neuen Mengen Azetylierungsflüssigkeit gleicher Zusammensetzung vermischt. Die Probeentnahme erfolgte durch Aufschütteln und Abtrennen von ungefähr je $^1/_{10}$ der Masse, die Aufarbeitung der abgetrennten Teile erfolgte bei den Reihen I, II, III und VII durch Eingießen in Alkohol, Filtrieren, Waschen mit Alkohol und dann mit Wasser, bei den Reihen IV, V und VI durch Eingießen des abgetrennten Teiles in Benzol, Filtrieren und lediglich Waschen mit Benzol. Bei den Reihen II und IV (Pyridin allein) färbte sich bei zunehmender Versuchsdauer das Holz immer mehr braun und wurde nach 15 Tagen schwarz. Die Schwarzfärbung ist durch Waschen des entnommenen Materials nicht zu entfernen. Der Substanzverlust (der in Lösung gegangene Anteil des Holzes) betrug nach 35 Tagen hier nicht mehr als 4·5% der angewandten Holzsubstanz. Bei den Reihen III und V (Pyridin mit Dimethylamin) trat auch nach 35 Tagen nur eine ganz geringe Verfärbung des Holzes (hell rötlichbraun) ein. Dagegen waren 21% der angewandten Holzsubstanz in Lösung gegangen. Bei Reihe VI (Fichte), Pyridin mit Dimethyl-

Material	Reihe	% Azetyl									
		0·5	1	2	3·5	4·5	5	5·5	6·5	10	10·5

Material	Reihe	% Azetyl																	
		0·5	1	2	3·5	4·5	5	5·5	6·5	10·5	11·5	14·5	15	16·5	20	35	49		
		Tage																	
Buchenholz	I	12·7		16·5		18·7		18·9										mit Dimethylanilin	im Wasserbad bei 100° C
	II	23·3		27·5		30·5		30·8			32·9							mit Pyridin	
	IV						30·5						32·8			32·6		mit Pyridin	im Thermostaten 100° C
	III	23·2		25·2		28·6												mit Pyridin-Dimethylanilin	im Wasserbad bei 100° C
	V						27·6						30·1			35·2		mit Pyridin-Dimethylanilin	im Thermostaten 100° C
Fichtenholz	VI						33·1						36·1					mit Pyridin-Dimethylanilin	im Thermostaten 100° C
Verbandwatte	VII		27·4		30·1	32·9			36·2	38·3		38·8		38·7				mit Pyridin-Dimethylanilin	im Wasserbad bei 100° C
Linters (Versuche von K. Hess)	Vorbehandlung: 1h mit 4 n. NaOH						(40—50°) 29·2					(40—45°) 33·1				(55°) 38·2	(70°) 39·2	Die Temperaturen sind bei K. Hess wechselnd und bei den jeweiligen Werten angegeben	
	Vorbehandlung: 3h mit 4·5 n. NaOH														(55°) 38·5	(70°) 42·7	(70°)* 44·1	Mit Pyridin allein	

* Nach 43 Tagen.

anilin, war nach 15 Tagen keinerlei Verfärbung eingetreten, doch waren 14% der Holzsubstanz in Lösung gegangen.

Die folgende Tabelle gibt den Azetylierungserfolg in Prozenten bei den Reihen I—VII und vergleichsweise die von K. Hess mit Baumwoll-Linters in gleichen Zeiträumen, aber bei anderen Temperaturen erhaltenen Azetylwerte wieder.

Von Reihe IV wurde nach 15 Tagen (Azetylzahl 32·8%) eine Zellulose-Isolierung nach Cross und Bevan vorgenommen, welche 77·0% Zellulose mit einem Azetylgehalt von 34·3% ergab. Ein von Reihe V nach 35 Tagen (Azetylzahl 35·2%) vorgenommener analoger Versuch zur Isolierung der Zellulose mißlang. Durch die Behandlung mit Chlor und Natriumsulfit trat nach wiederholten Versuchen keine Gewichtsabnahme ein.

Für die Azetylbestimmungen wurde das Material jeweils im Vakuum bei 60° getrocknet. Die Azetylbestimmung wurde nach der Hessschen Vorschrift[20] mit der einzigen Abänderung durchgeführt, daß vor der Zugabe der Natriumphosphatlösung das 10 Minuten lange Erhitzen auf 100° unterblieb. Wir haben uns durch zahlreiche Vergleichsbestimmungen mit der Ostschen Methode, welche genau nach Vorschrift durchgeführt wurde, überzeugt, daß durch diese Abänderung bei dem vorliegenden Material eine Verringerung der Azetylwerte nicht erfolgte.

II. Azetylierungsversuche in Gegenwart von Schwefelsäure mit nicht entgummiertem Holz; vergleichsweise Untersuchung des Fuchsschen Azetylbuchenholzes.

Zur Verwendung gelangten bei eigenen Azetylierungsversuchen:

Buchenholzmehl wie unter I., nicht entharzt und nicht entgummiert;

Buchenholzmehl wie unter I., entharzt;

Fichtenholzmehl:

Fichtenholz wurde auf der Bandsäge in Lamellen gesägt und das erhaltene Sägemehl durch ein Sieb mit 75 Maschen pro Zoll geschlagen. Dieses Material wurde nach Trocknen einerseits für sich verwendet, anderseits ebenso wie bei dem unter I. angegebenen Fichtenholzschliff durch Extraktion mit Benzol-Alkohol 1 : 1 Vol. erschöpfend entharzt.

Versuche.

1. Buchenholzmehl, nicht entharzt, wurde in der von W. Fuchs[21] angegebenen Apparatur und genau nach seiner Vorschrift mit der Abänderung, daß an Stelle von 1·25% 12·5% Schwefelsäure, bezogen auf das Holz, benutzt wurden, azetyliert. Das erhaltene Azetylholz hat die Farbe des Ausgangsmaterials und ist in seiner Struktur unverändert.

[20] l. c.
[21] l. c.

0·2785 *g* Azetylholz verbrauchten 0·0922 *g* NaOH, entspricht 35·6% Azetyl.

2. In einem Original-Werner-Pfleiderer-Knetapparat aus Bronze mit Kühl- und Heizmantel wurde eine Mischung von 450 *g* Essigsäureanhydrid, 250 *g* Eisessig und 4 *g* konzentrierter Schwefelsäure eingebracht, die Mischung auf 15° C gekühlt und im Verlaufe einer halben Stunde 50 *g* entharztes Buchenholzmehl eingeknetet. Die Temperatur wurde durch zwei Stunden unter 15° C gehalten, dann die Kühlung abgestellt und während der folgenden zwei Stunden die Temperatur bis auf 26° C freiwillig steigen gelassen. Hernach wurde durch zwei Stunden auf 30° C erwärmt. Eine Veränderung der aufgeschwemmten Holzteilchen und eine Verdickung der Flüssigkeit trat nicht ein. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser eingegossen, filtriert, mit kaltem Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und das Azetylholz bei 70° C im Vakuum getrocknet. Das Azetylholz hat die Farbe des Ausgangsmaterials und gibt an Chloroform oder Azeton nichts ab.

0·3582 *g* Azetylholz verbrauchten 0·1211 *g* NaOH, entspricht 36·3% Azetyl.

3. Fichtenholzmehl, nicht entharzt, wurde in der von W. Fuchs angegebenen Apparatur genau nach seiner Vorschrift mit der Abänderung, daß 12·5% Schwefelsäure, bezogen auf das Holz, verwendet wurden, azetyliert. Das Azetylholz zeigte die Farbe und Struktur des Ausgangsmaterials.

0·3180 *g* Azetylholz verbrauchten 0·0987 *g* NaOH, entspricht 33·4% Azetyl.

4·5 *g* Fichtenholzmehl, entharzt, wurden mit einer Mischung von 37·5 *g* Essigsäureanhydrid, 37·5 *g* Eisessig und 0·5 *g* Schwefelsäure in einem Glaskolben verrührt und bei 25° C unter Verschluß 24 Stunden stehen gelassen, in welcher Zeit die auch von W. Fuchs angegebene Dunkelgraugrünfärbung der Masse eingetreten war. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser und Auswaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion wurde ein in Struktur und Farbe vom Ausgangsmaterial nicht zu unterscheidendes Azetylfichtenholz erhalten, das an Chloroform und Azeton nichts abgibt. Getrocknet wurde im Vakuum bei 70° C.

0·4074 *g* Azetylholz verbrauchten 0·1345 *g* NaOH, entspricht 35·5% Azetyl.

5. In dem Knetapparat wurden wie bei Versuch 2. 400 *g* Essigsäureanhydrid, 300 *g* Eisessig und 4 *g* Schwefelsäure eingebracht. 50 *g* entharztes Fichtenholzmehl wurden innerhalb einer halben Stunde bei 15° C eingeknetet. Weiter wurde dieser Versuch so wie Versuch 2. geführt, die Aufarbeitung erfolgte jedoch, so wie W. Fuchs angibt, durch Vermischen mit Benzol, Auswaschen des Azetylholzes mit Benzol und hernach mit Methanol, dann Trocknen im Vakuum bei 70° C. Das Azetylholz war etwas heller gelb gefärbt als das Ausgangsmaterial.

0·6569 *g* Azetylholz verbrauchten 0·2312 *g* NaOH, entspricht 37·8% Azetyl.

Bei der Isolierung des „Zellulose-Anteiles" nach Cross und Bevan (sechsmalige Chlorierung) wurden aus 1·7623 *g* Azetylholz 1·1356 *g*, entsprechend 64·4% „Azetylzellulose", erhalten.

0·4388 *g* „Azetylzellulose" verbrauchten 0·1635 *g* NaOH, entspricht 40·1% Azetyl.

6. Azetylbestimmung in dem uns von W. Fuchs übersandten Azetylbuchenholz (hergestellt aus entharztem Buchenholzmehl), welches nach der Angabe von O. Horn[22] 42·2% Azetyl enthält:

a) Azetylbestimmungen nach K. Hess mit der unter I. angegebenen Abänderung (Analytiker Herr Titsch):

1. 0·2713 *g* Azetylholz verbrauchten 0·0947 *g* NaOH, entspricht 37·5% Azetyl;
2. 0·3937 *g* „ „ 0·1383 *g* NaOH, „ 37·8% „
3. 0·5014 *g* „ „ 0·1736 *g* NaOH, „ 37·2% „
4. 0·3336 *g* „ „ 0·2512 *g* $Ba(OH)_2$, „ 37·8% „

b) Azetylbestimmung nach H. Ost und T. Katayama (Analytiker Herr Titsch):

0·7001 *g* Azetylholz verbrauchten 0·2422 *g* NaOH, entspricht 37·2% Azetyl.

c) Azetylbestimmung nach K. Hess mit der unter I. angegebenen Abänderung (Analytiker Herr Wacek):

0·3038 *g* Azetylholz verbrauchten 0·1061 *g* NaOH, entspricht 37·5% Azetyl.

d) Azetylbestimmung nach H. Ost und T. Katayama (Analytiker Herr Wacek):

0·6364 *g* Azetylholz verbrauchten 0·2199 *g* NaOH, entspricht 37·2% Azetyl.

O. Horn gibt für das entharzte Buchenholz einen Gehalt von 5·1% Azetyl an. Nach E. Hägglund („Holzchemie", Leipzig 1928, S. 166 ff.) liegt der Azetylgehalt von trockenem Laubholz zwischen 3·1—4·15% Azetyl; eine Angabe von höherem Azetylgehalt konnten wir in der Literatur überhaupt nicht finden. Unser entharztes Rotbuchenholz zeigt, wie oben, 4·2% Azetyl, was mit Rücksicht auf die Steigerung bei der Entharzung innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen für die Azetylwerte von Laubholz fällt. Danach scheint der von O. Horn angegebene hohe Azetylwert auch beim nichtazetylierten Holz unwahrscheinlich.

III. Azetylierungsversuche in Gegenwart von Schwefelsäure mit entharztem und entgummiertem Buchenholz im Knetapparat.

Ausgangsmaterial:

Entharztes und entgummiertes Buchenholzmehl nach I. In einer Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß entharztes und entgummiertes Buchenholz beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und etwa 10%iger konzentrierter Schwefelsäure ohne weitere mechanische Behandlung nach siebenstündigem Stehen im verschlossenen Glaskolben bei Raumtemperatur (die Kolben wurden in ein Wasserbad eingestellt) in eine hellgraugrüne, schleimige, zähe, anscheinend strukturlose Masse verwandelt wird. Nach 24stündigem Stehen wurde vorsichtig in Wasser eingegossen, das Fällungsprodukt im Leinensack in fließendem Wasser erschöpfend gewaschen, das gewaschene Pro-

[22] l. c.

dukt getrocknet und mit Chloroform extrahiert. Bei diesen Versuchen blieb stets ein Drittel des erhaltenen azetylierten Produktes in Chloroform unlöslich und dieser unlösliche Anteil wies volle Holzstruktur auf. Als die folgenden Versuche im Knetapparat zeigten, daß in diesem Falle der nicht lösliche Anteil des Azetylholzes wesentlich geringer war, wurde nur mehr im Knetapparat azetyliert.

Arbeitsvorgang beim Azetylieren im Knetapparat:

Der Knetapparat, dessen gezähnte Bronze-Z-Flügel mit 28 Touren pro Minute gegeneinander rotierten, konnte innerhalb eines Temperaturgrades genau eingestellt werden. Durch den Doppelmantel des Knetapparates zirkulierte, durch eine kleine Kapselpumpe bewegt, ein Wasserstrom, der einen elektrisch beheizten Wasserspeicher passierte. Die Heizung des Wasserspeichers ließ sich auf 1° C genau einstellen. Zum Kühlen konnte auf Leitungswasser umgestellt werden. In den Apparat wurde stets eine Mischung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und zirka zwei Drittel der im Ganzen verwendeten Schwefelsäuremenge eingebracht, dann unter Einschaltung des Getriebes das zu azetylierende Holz innerhalb einer halben Stunde eingerührt, wobei die Temperatur unter 15° C gehalten wurde. Die Masse war zu diesem Zeitpunkt ganz dünnflüssig. Während weiterer zwei Stunden wurde unterhalb 15° C weiter digeriert. Dann wurde die Temperatur unter Ausschaltung des Kühlwassers langsam steigen gelassen und ungefähr bei 20° C das letzte Drittel der konzentrierten Schwefelsäure, in wenig Eisessig gelöst, vorsichtig eingetragen. Hierauf wurde bis auf Raumtemperatur, etwa 25° C, abkühlen gelassen, was immer nach zwei weiteren Stunden eintrat. Zu diesem Zeitpunkte war aber auch stets schon eine Verdickung und Verschleimung der Masse eingetreten. Dann wurde die Heizung eingeschaltet, die Temperatur auf ca. 30° C gesteigert und durch zwei Stunden auf dieser Höhe erhalten. Es zeigte sich, daß die weitgehende Verschleimung des Holzes im Temperaturintervall von 25—30° C erfolgt. Bei solchen Versuchen, bei welchen die Temperatur nicht über 25° C gesteigert wurde, blieb etwa ein Drittel des Azetylholzes unlöslich und in voller Struktur. Es wurde also diesfalls ein annähernd gleiches Resultat erzielt wie beim Azetylieren im Glaskolben. Andernfalls konnte der ungelöst gebliebene Teil des Azetylholzes bis auf ca. 8% herabgedrückt werden. Nach dieser etwa siebenstündigen Versuchsdauer wurde die Heizung abgestellt und die Masse in der Regel über Nacht unter Luftabschluß stehen gelassen. Der Knetapparat war mit einer aufgeschliffenen, dicken Glasplatte verschlossen. Die honigartige, fadenziehende Masse wurde dann in überschüssige Natriumazetatlösung unter Rühren einfließen gelassen, wobei sie in stengeligen, elastischen, glasigen, fast weißen Aggregaten erstarrte, die das gleiche Aussehen zeigten wie unter gleichen Bedingungen erzeugte und ausgefällte Triazetylzellulose. Die ausgeschiedenen Massen wurden in ein Leinensäckchen

gebracht, mit fließendem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen (in der Regel 2 Tage) und zuerst durch Ausbreiten an der Luft und hernach im Vakuum bei 60—70° getrocknet. Die getrocknete, weiße, stengelige Masse ist auch in diesem Zustande elastisch. So erhaltenes Rohprodukt wurde nach Ermittlung der Konstanten (Azetylzahl, Methoxylzahl), nach Befeuchten mit Alkohol (2—3%) mit Chloroform kalt extrahiert und der noch Holzstruktur aufweisende Anteil abgetrennt. Zum Filtrieren der Chloroformlösung eignete sich am besten eine Glassinternutsche mit einer aufgelegten Schichte von 2—3 *cm* feinstem Kochsalz. Auf diese Weise gingen keine ungelösten Faserteile durch Einsaugen in das Filter verloren und konnten die ungelöst gebliebenen Teile durch Einbringen der Masse in Wasser, Auflösen des Kochsalzes und Waschen des faserigen Materials restlos gesammelt werden. Der nicht aufgelöste Holzrest zeigte Aussehen und Farbe des Ausgangsmaterials (hellgelb).

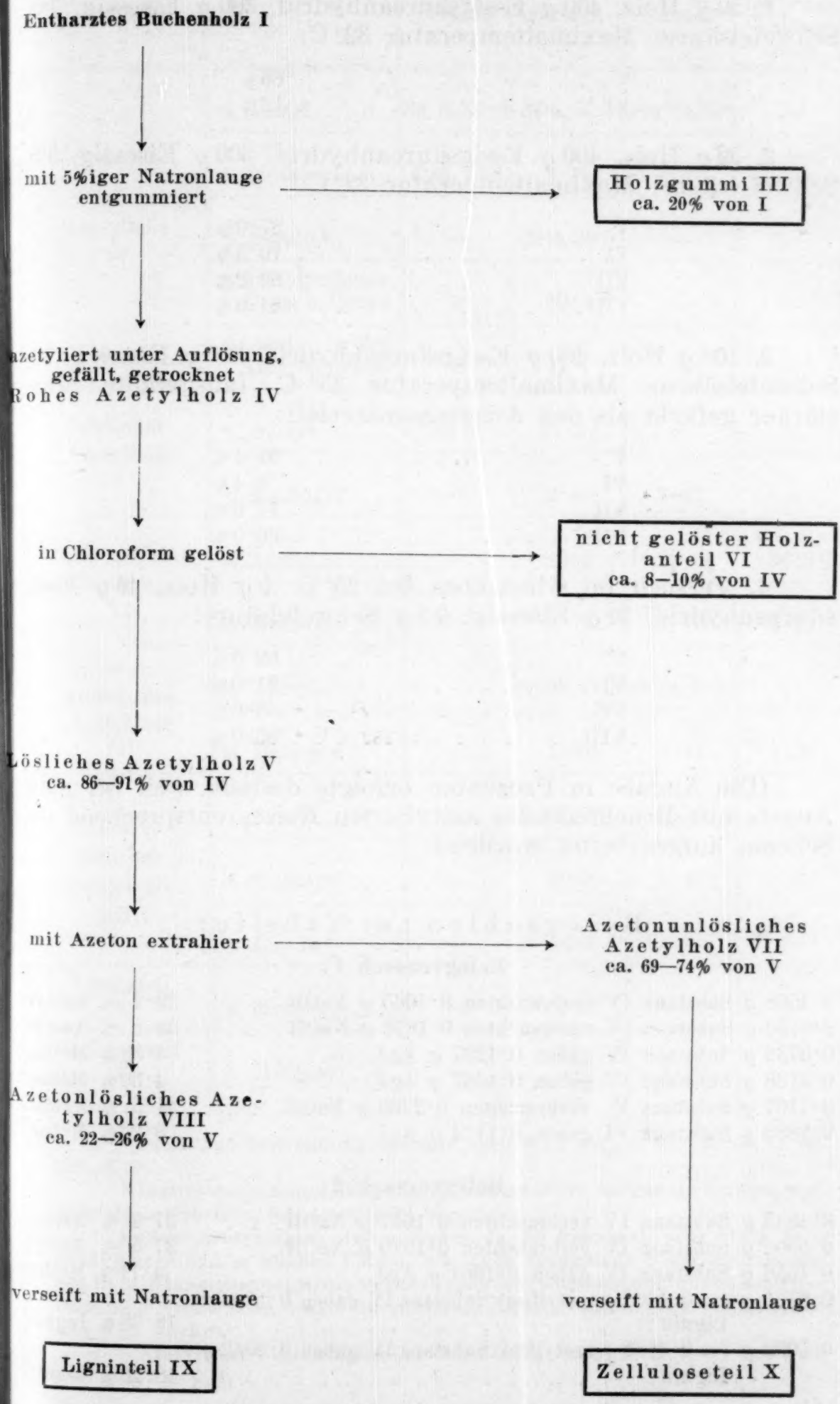
Aufarbeitung des löslichen Azetylholzes:

Eine Anzahl quantitativ durchgeführter Versuche, die wir nicht zahlenmäßig anführen, da wir die Unzweckmäßigkeit unserer Arbeitsweise feststellten, zeigten, daß das chloroformlösliche Azetylholz in einen methanollöslichen und einen methanolunlöslichen Anteil getrennt werden kann. Wir fanden aber bald, daß eine Trennung durch Azeton in einen azetonlöslichen und azetonunlöslichen Anteil zweckmäßiger sei, und daß sich diese Trennung von der mit Methanol nicht prinzipiell unterscheidet; denn der methanollösliche Anteil, welcher stets geringer war als der azetonlösliche Anteil (im Methanol 10 bis 11% des chloroformlöslichen Anteiles löslich; in Azeton 22—26% des chloroformlöslichen Anteiles löslich), zeigte annähernd die gleichen Methoxyl- und Azetylzahlen wie der azetonlösliche Anteil. In der Folge wurde daher stets die Chloroformlösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der zurückbleibende grobe Film zerpulvert und mit Azeton im Soxhlet-Apparat extrahiert; der Azetonextrakt wurde durch Wasser gefällt (in dem stark verdünnten Azeton blieb praktisch nichts gelöst), die ausgeschiedenen Flocken mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet.

Von den beiden Anteilen (azetonunlöslich und azetonlöslich) wurden die Kennzahlen ermittelt. Die Verseifung der beiden Anteile erfolgte nach der von E. Knoevenagel und K. König[23] angegebenen Methode durch Befeuchten mit Alkohol, Erwärmen auf 50° C, Zugabe von überschüssiger *n*/2 Natronlauge und 24stündigem Stehen. Das überschüssige Alkali wurde zurücktitriert und auf diese Weise die vollständige Verseifung kontrolliert; die Verseifungsprodukte wurden abfiltriert und mit Wasser erschöpfend ausgewaschen.

[23] Zellulosechemie *3*, 1922, S. 119, 121; vgl. Hess, „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter", Leipzig 1928, S. 416.

Aufarbeitungsschema:



Belegversuche:

1. 50 *g* Holz, 400 *g* Essigsäureanhydrid, 300 *g* Eisessig, 7·5 *g* Schwefelsäure; Maximaltemperatur 32° C:

V	86%
VI	12%

2. 50 *g* Holz, 400 *g* Essigsäureanhydrid, 300 *g* Eisessig, 6·5 *g* Schwefelsäure; Maximaltemperatur 32° C:

V	87·0%
VI	10·5%
VII	69·2%
VIII	21·9%

3. 100 *g* Holz, 400 *g* Essigsäureanhydrid, 300 *g* Eisessig, 14 *g* Schwefelsäure; Maximaltemperatur 35° C (ausgefällte Masse stärker gefärbt als das Ausgangsmaterial):

V	91·4%
VI	8·4%
VII	74·0%
VIII	26·0%

4. Versuch im Glaskolben bei 25° C: 5 *g* Holz, 40 *g* Essigsäureanhydrid, 30 *g* Eisessig, 0·5 *g* Schwefelsäure:

V	69·0%
VI	31·0%
VII	65·0%
VIII	35·0%

(Die Angabe in Prozenten erfolgte deshalb, weil bei jedem Ansatz nur Bruchteile des azetylierten Holzes entsprechend dem Schema aufgearbeitet wurden.)

Belegzahlen zur Tabelle:

Belegversuch 1:

0·4568 *g*	Substanz IV verbrauchten 0·1665 *g* NaOH	39·2 % Azetyl
0·5150 *g*	Substanz IV verbrauchten 0·1878 *g* NaOH	39·2 % Azetyl
0·3732 *g*	Substanz IV gaben 0·1237 *g* AgJ	4·38% Methoxyl
0·3188 *g*	Substanz IV gaben 0·1037 *g* AgJ	4·30% Methoxyl
0·7167 *g*	Substanz V verbrauchten 0·2766 *g* NaOH	41·5 % Azetyl
0·1883 *g*	Substanz VI gaben 0·1174 *g* AgJ	8·24% Methoxyl

Belegversuch 2:

0·4845 *g*	Substanz IV verbrauchten 0·1687 *g* NaOH	37·4 % Azetyl
0·5502 *g*	Substanz IV verbrauchten 0·1919 *g* NaOH	37·5 % Azetyl
0·4658 *g*	Substanz IV gaben 0·1661 *g* AgJ	4·71% Methoxyl
0·6721 *g*	(= 0·4202 *g* azetylfrei) Substanz IV gaben 0·1234 *g* Lignin	18·38% Lignin
0·5092 *g*	(= 0·3183 *g* azetylfrei) Substanz IV gaben 0·0942 *g* Lignin	18·40% Lignin

		Belegversuch Nr. 1	Belegversuch Nr. 2	Belegversuch Nr. 3	Versuch im Glaskolben Nr. 4
Rohes Azetylholz IV	% Azetyl.....	39·2, 39·2	37·4, 37·5	40·0[3], 41·4[3]	—
	% Methoxyl	4·30, 4·38	4·71	4·30	—
	% Lignin [1]	—	29·4, 29·5	—	—
	% Azetylzellulose n. Cross u. Bevan	—	69·4	—	—
	% Azetyl in der Azetylzellulose	—	41·1	—	—
Lösliches Azetylholz V	% Azetyl	41·5	37·4[3]	—	—
	% Methoxyl ...	—	3·87	3·47	—
Nicht gelöster Holzanteil VI	% Azetyl	—	24·4	28·0	30·3
	% Methoxyl	8·24	9·73	10·37	6·21
Azetonunlösliches Azetylholz VII	% Azetyl	—	38·4[3], 39·3[3]	36·5[3], 40·8[4]	—
	% Methoxyl	—	1·67	1·74	1·38
Azetonlösliches Azetylholz VIII	% Azetyl	—	32·1, 36·0[4]	38·8	—
	% Methoxyl	—	10·0	8·22	—
	% Lignin [2]	—	56·8	—	—
Ligninteil IX	% Methoxyl	—	14·26	—	—
Zelluloseteil X	% Methoxyl	—	—	3·00	—

[1] Die Ligninbestimmung erfolgte nach W. Fuchs, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 776.

[2] Ligninbestimmung nach [1], angegebener Wert für Lignin bezogen auf azetylfreie Substanz, aus Azetylzahl berechnet.

[3] Diese Azetylzahlen sind unsicher, da die Präparate sehr stark verhornt waren und in solchen Fällen, wie auch mangelnde Übereinstimmung von Parallelanalysen zeigt, die Verseifungen sehr ungleich und unvollkommen sind; in diesen Fällen dürfte die alkalische Azetylbestimmung verläßlicher sein (vgl. auch [4]).

[4] Azetylwerte bei alkalischer Verseifung nach E. Knoevenagel und K. König, l. c.

2·8618 *g* Substanz IV gaben 1·9857 *g* Azetylzellulose, 0·4000 *g* verbrauchten 0·1530 *g* NaOH	41·1 %	Azetyl
0·5565 *g* Substanz V verbrauchten 0·1934 *g* NaOH	37·4 %	Azetyl
0·3077 *g* Substanz V gaben 0·0902 *g* AgJ	3·87 %	Methoxyl
0·5301 *g* Substanz VI verbrauchten 0·1201 *g* NaOH. . . .	24·4 %	Azetyl
0·2103 *g* Substanz VI gaben 0·1548 *g* AgJ.	9·73 %	Methoxyl
0·4788 *g* Substanz VII verbrauchten 0·1711 *g* NaOH . . .	38·4 %	Azetyl
0·5517 *g* Substanz VII verbrauchten 0·2019 *g* NaOH . . .	39·3 %	Azetyl
0·6185 *g* Substanz VII gaben 0·0783 *g* AgJ	1·67 %	Methoxyl
0·3907 *g* Substanz VIII verbrauchten 0·1166 *g* NaOH . . .	32·1 %	Azetyl
0·7750 *g* Substanz VIII verbrauchten 0·2593 *g* NaOH . . .	36·0 %	Azetyl
0·2188 *g* Substanz VIII gaben 0·1657 *g* AgJ	10·0 %	Methoxyl
0·5406 *g* (= 0·3672 *g* azetylfrei) Substanz VIII gaben 0·2096 *g* Lignin.	38·6 %	Lignin
0·2066 *g* Substanz IX gaben 0·2229 *g* AgJ.	14·26 %	Methoxyl

Belegversuch 3:

0·4412 *g* Substanz IV verbrauchten 0·1640 *g* NaOH. . .	40·0 %	Azetyl
0·4066 *g* Substanz IV verbrauchten 0·1564 *g* NaOH. . . .	41·4 %	Azetyl
0·3775 *g* Substanz IV gaben 0·1228 *g* AgJ.	4·30 %	Methoxyl
0·3657 *g* Substanz V gaben 0·0961 *g* AgJ	3·47 %	Methoxyl
0·3266 *g* Substanz VI verbrauchten 0·0850 *g* NaOH. . . .	28·0 %	Azetyl
0·4238 *g* Substanz VI gaben 0·3327 *g* AgJ.	10·37 %	Methoxyl
0·4088 *g* Substanz VII verbrauchten 0·1389 *g* NaOH . . .	36·5 %	Azetyl
1·950 *g* Substanz VII verbrauchten 0·7402 *g* NaOH . . .	40·8 %	Azetyl
0·3532 *g* Substanz VII gaben 0·0465 *g* AgJ	1·74 %	Methoxyl
0·3844 *g* Substanz VIII verbrauchten 0·1389 *g* NaOH . . .	38·8 %	Azetyl
0·2487 *g* Substanz VIII gaben 0·1548 *g* AgJ	8·22 %	Methoxyl
0·1358 *g* Substanz X gaben 0·0308 *g* AgJ	3·00 %	Methoxyl

Belegversuch 4:

0·3175 *g* Substanz VI verbrauchten 0·0895 *g* NaOH. . . .	30·3 %	Azetyl
0·2690 *g* Substanz VI gaben 0·1266 *g* AgJ.	6·21 %	Methoxyl
0·4423 *g* Substanz VII gaben 0·0463 *g* AgJ	1·38 %	Methoxyl

Versuche mit Umfällen des azetonlöslichen Anteiles durch Lösen in Chloroform, Ausfällen mit Äther und nochmaliges Lösen in Azeton und Ausfällen mit Wasser führten zu keiner weiteren Trennung, die Methoxylzahlen blieben vollständig unverändert.

Bemerkenswert ist, daß das chloroformlösliche Azetylbuchenholz in geschmolzenem Phenol bei Wasserbadtemperatur restlos in Lösung geht und aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Alkohol in der ursprünglichen Form wieder restlos gefällt wird.

Über den motoelektrischen Effekt

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Als motoelektrischen Effekt bezeichnet man die Erscheinung, daß in einer kurzgeschlossenen Zelle, welche aus zwei gleichen Elektroden, die in denselben Elektrolyten tauchen, besteht, beim Bewegen einer Elektrode ein Strom auftritt. Diesem Effekt gleichzusetzen sind die Erscheinungen, welche man beim ungleichmäßigen Eintauchen zweier gleichartiger kurzgeschlossener Elektroden in einem Elektrolyten erhält.

In neuerer Zeit hat sich Ebbecke[1], von welchem der eine von uns auf diese Erscheinungen aufmerksam gemacht wurde, mit Versuchen über diesen Effekt beschäftigt — er benutzte ihn als Modellversuch für physiologische Wirkungen — und hat eine Reihe von Versuchen beschrieben, deren Deutung jedoch nicht gegeben wurde. Er schreibt über die Frage der Erklärung dieses Effektes folgendes:

„Wenn sie (die motoelektrische Erscheinung) dennoch wieder aus dem Blickfeld der Wissenschaft verschwand, so liegt das zum Teil wohl daran, daß viele kleine Einzelheiten ohne rechten inneren Zusammenhang unerklärlich nebeneinanderstanden, zum anderen Teil daran, daß die moderne Theorie über die Entstehung elektromotorischer Kräfte und die galvanischen Elemente dieser Tatsachen nicht bedarf. Dennoch scheinen sie mir für die Kenntnis von Oberflächenschichten und elektrischen Doppelschichten von größter Bedeutung, also gerade für solche Fragen, welche die Physiologie besonders angehen, zumal anerkanntermaßen die semipermeablen Membranen nicht ihrer stofflichen Natur, wohl aber ihrer elektrischen Wirkung nach mit Metalloberflächen weitgehend vergleichbar sind."

Auch aus der von ihm angeführten früheren Literatur, welche in Wiedemann, Galvanismus, zusammengestellt ist, ist ein einfaches Bild, welches eine theoretische Deutung des Effektes zuläßt, nicht zu gewinnen. Ferner ist der motoelektrische Effekt in neuerer Zeit in einer Arbeit von Kistiakowski[2] erwähnt, welcher die Erscheinung mit Passivierungsvorgängen in Parallele setzt.

[1] Literaturzusammenstellung findet sich am Ende, die Zahlen beziehen sich auf die dortige Numerierung. — Siehe 35.

[2] Siehe 34.

Ebenfalls als motoelektrischer Effekt anzusprechen ist eine Beobachtung von Finkelstein[3], daß das Potential einer Eisenelektrode, welche in einem Elektrolyten von Ferro-Ferrisalz rotiert, eine, wenn auch kleine, Veränderung erfährt.

Es soll im nachstehenden versucht werden, eine Erklärung dieses Tatsachenkomplexes auf Grund der heutigen Kenntnisse über die galvanische Stromerzeugung zu geben.

Wenn man das bisher vorliegende Versuchsmaterial kritisch sichtet, so gelingt es, einige Erscheinungskomplexe aus der Verworrenheit der Tatsachen mit genügender Klarheit zu isolieren:

1. Ein stärkerer motoelektrischer Effekt tritt nur bei angreifbaren Elektroden auf.

2. Alle Erscheinungen, die die Diffusion zwischen Elektrode und Elektrolyten erschweren oder eine ziemlich gleichmäßige Diffusion bei den Elektroden bewirken (z. B. Kochen), verkleinern den motoelektrischen Effekt.

Hieraus geht hervor, daß die Ursache des motoelektrischen Effektes in der bei einer ruhenden und bewegten Elektrode verschieden großen Diffusion zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche zu suchen ist. Die geänderte Diffusion bewirkt eine Konzentrationsänderung in der Adhäsionsschicht, wodurch wieder eine Potentialänderung bewirkt wird. Es ist demnach zuerst die Frage zu untersuchen, welcher Art die Konzentrationsänderungen sein können, die an einer bewegten Elektrode auftreten.

Die Richtung des motoelektrischen Effektes hängt im allgemeinen vom benutzten Metall und vom Elektrolyten ab. Wir bezeichnen von jetzt ab den Effekt als negativ, wenn die bewegte Elektrode Lösungselektrode, d. h. für den äußeren Strom als negativer Pol fungiert, als positiv, wenn die bewegte Elektrode für den äußeren Strom als positiver Pol fungiert.

Wir betrachten zuerst den einfachen Fall, daß ein Metall in einem Elektrolyten eintaucht, welcher die Metallionen des Metalls nicht enthält. Bei gleichen löslichen Elektroden können Ströme nur dann auftreten, wenn die Konzentration des Elektrolyten an beiden Elektroden an den eigenen Ionen verschieden ist. Taucht man ein derartiges Metall in einen beliebigen Elektrolyten, der das Metallion nicht enthält, so bildet sich um die Elektrode eine Schicht aus, welche das Metallion in relativ hoher Konzentration enthält. So zeigen lösliche Metallelektroden beim Eintauchen in einem Elektrolyten, der das betreffende Ion nicht enthält, ein Potential, welches von dem normalen Potential des Metalls nur verhältnismäßig wenig nach unedleren Werten abweicht. Tauchen wir zwei Elektroden aus dem gleichen Metall in einen Elektrolyten, der das Metallion nicht enthält, so wird sich an jeder Elektrode ein Gleichgewichtszustand einstellen und infolgedessen bei leitender Verbindung der Elek-

[3] Siehe 33.

troden kein Strom fließen. Bewegt man eine Elektrode, so wird an ihr durch die erhöhte Diffusion die Konzentration des Metallions in der im Metall anliegenden Adhäsionschicht kleiner, die Elektrode daher gegenüber der ruhenden unedler, d. h. die bewegte Elektrode wird Lösungselektrode. Zu beachten ist hier wie bei den folgenden Erscheinungen, die Tatsache, daß bei der Gleichgewichtseinstellung in der Adhäsionsschicht nicht nur durch den motoelektrischen Strom, sondern auch durch die Lokalströme, u. zw. in weit höherem Ausmaße, Metallionen neu gebildet werden. Dieser motoelektrische Effekt, der durch Änderungen der Ionenkonzentration an der Elektrode hervorgerufen wird (im folgenden wird er kurz als Konzentrationseffekt bezeichnet werden), konnte an Kupfer in Kochsalz und Blei in Kochsalz nachgewiesen werden; allerdings ist die hiedurch bewirkte Potentialdifferenz zwischen bewegter und ruhender Elektrode sehr klein. Auf Einzelheiten der Versuche wird im experimentellen Teil eingegangen werden.

Bei Versuchen, die wir mit Zink in Kochsalzlösung angestellt haben, ergab sich ein positiver Effekt, welcher auch wesentlich größer war als der bei Kupfer und Blei negative Effekt; daraus ist zunächst zu schließen, daß der Effekt beim Zink auf eine andere Art der Konzentrationsänderung am bewegten Draht zurückzuführen ist. Den Grund dafür fanden wir in der Tatsache, daß der Effekt beim Zink außerordentlich stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, während der Effekt beim Kupfer von dieser so gut wie unabhängig war. Es muß also bei dem Vorgang der Gleichgewichtseinstellung von Zink in Kochsalzlösung eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Schicht vor sich gehen. Eine solche Änderung ergibt sich, wenn man annimmt, daß Zinkionen nicht nur unter der Bildung der Doppelschicht in Lösung gehen, sondern daß nebenher auch eine Reaktion $Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$ vor sich geht. Hiedurch wird die Grenzschicht mit Zinkhydroxyd gesättigt, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration in der Umgebung der Elektrode wesentlich kleiner wird als in der umgebenden Lösung. Diffundiert nun durch die Bewegung Lösung in die Grenzschicht ein, so erhalten wir an der bewegten Elektrode eine höhere Wasserstoffionenkonzentration. Der Ausgleich zwischen den Elektroden muß also so vor sich gehen, daß an der bewegten Elektrode Wasserstoffionen sich entladen, während in der nicht bewegten Elektrode die entsprechende Menge Zink in Lösung geht. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Überlegungen ergibt die oben genannte Tatsache, daß der Effekt beim Zink sehr stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, worauf im experimentellen Teil noch näher eingegangen wird.

Wir haben also bis jetzt zwei Ursachen festgestellt, welche einen motoelektrischen Effekt in verschiedener Richtung ergeben.

Aus den Versuchen von Ebbecke ergibt sich, daß der motoelektrische Effekt dann besonders stark wird, wenn der Elektrolyt Oxydationsmittel enthält, u. zw. ist dann die Richtung des motoelektrischen Effekts positiv, d. h. so, daß die bewegte Elektrode als positive Elektrode für den äußeren Strom fungiert. Es ist also zu untersuchen, wie sich die Konzentrationsänderung an einer bewegten Elektrode in diesem Falle vollzieht. Tauchen wir eine angreifbare Elektrode, z. B. Eisen, in eine oxydierende Lösung, welche keine Deckschicht erzeugt, also z. B. Eisen in normale Schwefelsäure, die ein Gemisch von Ferro-Ferrisulfat enthält, so wird an der Elektrode entweder durch chemische Vorgänge oder durch Lokalströme das Ferri-Ion zu Ferro-Ion reduziert. An der Elektrode stellt sich ein Zustand ein, der dadurch gegeben ist, daß die wenigen eindiffundierenden Ferri-Ionen reduziert werden. Verbinden wir zwei solche Elektroden, so ist der Zustand beider Elektroden derselbe, und es fließt kein Strom. Bewegen wir nun eine Elektrode, so tritt durch die erhöhte Diffusion in der Adhäsionsschicht eine Vermehrung der Ferri-Ionen ein. Diese können nun entweder in der Elektrode durch Lokalströme reduziert werden oder aber dadurch reduziert werden, daß von der Elektrode negative Elektronen abgegeben werden, welche in der Kombination dadurch geliefert werden, daß die ruhende Elektrode in Lösung geht, d. h. für den motoelektrischen Strom wird die bewegte Elektrode den positiven Pol darstellen. Dieses einfache Schema ist natürlich auch anwendbar, wenn an Stelle der Ferri-Ionen irgendein anderes Oxydationsmittel im Elektrolyten enthalten ist, u. zw. genügt beim Eisen zur Erzeugung eines schwachen Effekts schon der Sauerstoff, der in einer Kochsalzlösung gelöst ist. Falls die Erklärung des reduzierten Elektrolyten am Eisen richtig ist, müßte eine Elektrode, welche ein höheres Potential als der Elektrolyt besitzt, also diesen aufzuoxydieren imstande ist, den entgegengesetzten, also einen negativen Effekt geben. Dieser Effekt ließ sich verwirklichen, indem zwei Platindrähte mit einer Schicht von Bleisuperoxyd überzogen wurden und als Elektrode in einem ferro-ferrihaltigen Elektrolyten eingesetzt wurde. Beim Bewegen der einen Elektrode zeigte sich ein starker negativer Effekt, der dadurch zustande kam, daß beim Bewegen die Ferrokonzentration in der Elektrode größer wird und der Ausgleich durch Oxydation Ferro zu Ferri erfolgt.

An Stelle der einfachen Bewegung der einen Elektrode, wodurch einmalige Ausschläge, welche schnell zurückgehen, erzeugt werden, kann auch so verfahren werden, daß man eine Elektrode rotieren läßt, während die andere stillsteht und durch die Versuchsanordnung dafür sorgt, daß die Bewegung im Elektrolyten von der einen Elektrode zur anderen nicht oder nur in sehr geringem Maße übertragen wird. Derartige Versuche haben den Vorteil, daß die elektromotorische Kraft des motoelektrischen Effekts einigermaßen konstant wird. Auf diese Art

kann die Änderung des motoelektrischen Effekts bei Konzentrationsänderungen im Elektrolyten leicht verfolgt werden.

Eine solche Versuchsanordnung kann entweder durch ein U-Rohr mit erweitertem Endgefäß, in dessen einem Schenkel die rotierende Elektrode angebracht wird und bei welcher die Flüssigkeitsbewegung auf einem langen Weg durch das U-Rohr vollständig abgedämpft wird, verwirklicht werden, oder in einfacher Weise auch so, daß man als Trog eine größere Kristallisierschale oder ein Becherglas benutzt und auf der einen Seite die rotierende, auf dem gegenüberliegenden Durchmesser die ruhende Elektrode anordnet. Die schwache Flüssigkeitsbewegung, welche von der rotierenden auf die ruhende Elektrode noch übertragen wird, ändert an den Effekten wenig. Endlich kann man natürlich auch so verfahren, daß man die rotierende Elektrode von der ruhenden durch ein Diaphragma trennt. Bei gleichen Elektrolyten und gleichen Metallen ist die Richtung des motoelektrischen Effekts von der gewählten Versuchsanordnung unabhängig.

Um die Natur des Effekts festzustellen, wurden die Versuche einmal in gesättigter Kochsalzlösung angestellt, sodann die Lösung angesäuert und alkalisch gemacht und dieser Einfluß notiert. Drittens wurde dem Elektrolyten ein Oxydationsmittel, gewöhnlich Ferrisalz, und in einem anderen Versuch Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und auch hier der Effekt in saurer und alkalischer Lösung verfolgt.

Versuchsteil.

1. Kupfer.

In einer Kochsalzlösung (nahezu gesättigt) ergaben Kupferdrähte kleine, dem Vorzeichen nach wechselnde Effekte. Wurden die Kupferdrähte vor dem Versuch gründlich abgeschmirgelt, so ergab sich ein kleiner, bleibender negativer Effekt, d. h. die

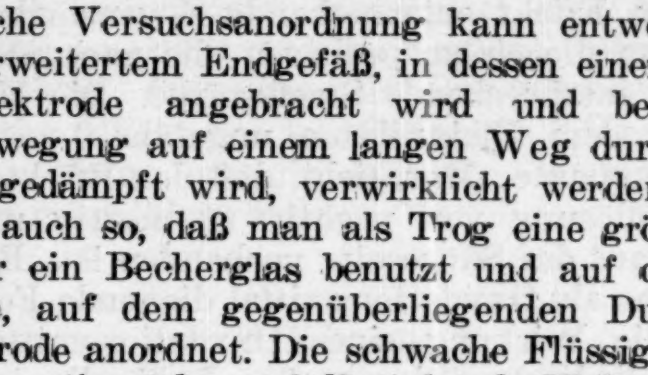


Fig. 1.

bewegte Elektrode wurde zum äußeren negativen Pol der Kombination. Zusatz von Säure oder Alkali ändert, wie die Kurve *a* in Fig. 1 zeigt, nichts oder nur sehr wenig an der Erscheinung. In der Figur ist als Abszisse nach rechts die Anzahl der zuge-

setzten Kubikzentimeter $n/2$ Säure, nach links die Kubikzentimeter $n/2$ Natronlauge aufgetragen. Als Ordinate sind die dem motoelektrischen Effekt entsprechende Stromstärke aufgetragen, u. zw. nach oben die einem positiven, die nach unten einem negativen Effekt entsprechende Stromstärke. Die Kurve *b* wurde erhalten, wenn dem Elektrolyten ungefähr 1 cm^3 Ferrichloridlösung zugefügt wurde. Man sieht, daß der Effekt durch Zugabe der Ferrichloridlösung von negativ zu positiv umschlägt, und daß ein Effekt auf der Säureseite vorhanden ist. Beim Alkalischwerden wird das als Oxydationsmittel dienende Ferrichlorid ausgefällt. Um die Wirkung eines Oxydationsmittels zu prüfen, welches auch alkalisch einigermaßen beständig ist, wurden die Versuche so angestellt, daß statt des Ferrichlorids 1 cm^3 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurde. Die Resultate sind in Kurve *c* dargestellt. Das Resultat ist sehr merkwürdig, da der Effekt beim Alkalischwerden von positiv zu negativ umschlägt. Gleichzeitig bemerkt man, daß an den Elektroden die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds lebhaft wird. Die Erklärung dieses Effektes in alkalischer Lösung ist dieselbe wie die oben erwähnte bei Bleisuperoxyd in Ferro-Ferrilösung. Es bildet sich eine Sauerstoffelektrode aus. Die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode wird durch das Rühren herabgesetzt, was nach dem oben Angeführten als negativer Effekt erkannt wird.

2. Zink.

Für die Versuche am Zink machte es wenig aus, ob die Zinkdrähte abgeschmirgelt waren oder nicht. In neutraler Kochsalzlösung zeigte sich ein stark positiver Effekt, dessen Aufklärung, wie oben geschildert, durch Ansäuern und Alkalischmachen der Lösung gelang (Fig. 2). Kurve *a* zeigt den Verlauf

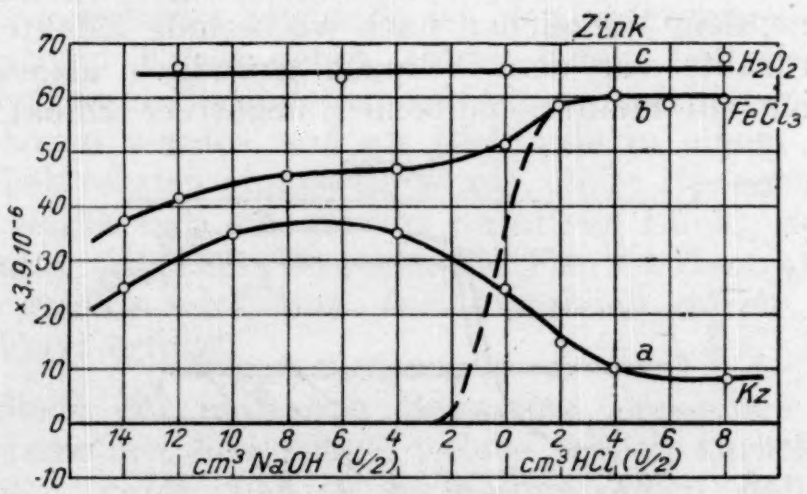


Fig. 2.

des Effektes bei Zusatz von Säure und Alkali. Es ist interessant, daß das Maximum des Effektes nicht im Neutralpunkt, sondern bei Zusatz von etwa 7 cm^3 $n/2$ NaOH liegt. Da beim Versuch 100 cm^3 verwendet wurden, betrug die Normalität beim Maximum etwa 0·035 n. Kurve *c* zeigt das Verhalten in Gegen-

wart eines Oxydationsmittels, nämlich Wasserstoffsuperoxyds. Die Kurve liegt höher und ist von der Wasserstoffionenkonzentration praktisch unabhängig. Verwendet man Eisenchlorid als Oxydationsmittel, so erhält man die Kurve *b*. Beim Überschreiten des Neutralpunktes fällt das als Oxydationsmittel dienende Ferrisalz aus, der Effekt der in alkalischer Lösung zurückbleibt, ist der gleichen Natur, wie die oben für Oxydationsmittel freie Kochsalzlösung geschildert wurde.

3. Eisen.

Der Verlauf des Effektes beim Eisen in Chlornatriumlösung ist in Fig. 3 dargestellt. Der Effekt auf der Säureseite ist ziem-

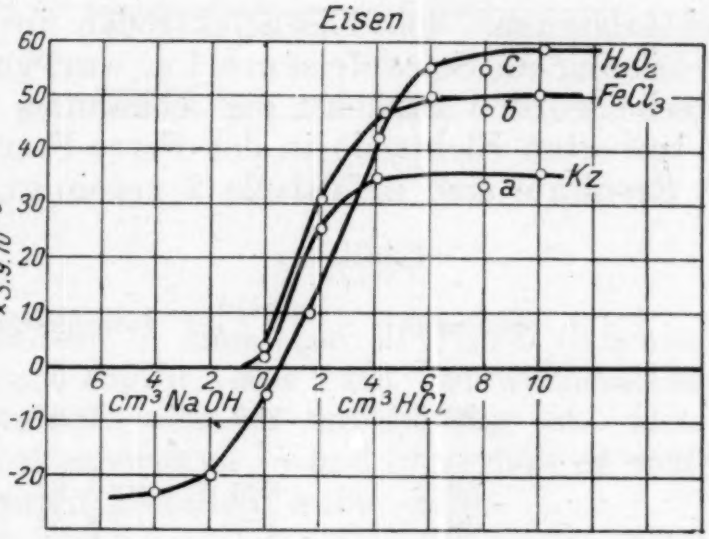


Fig. 3.

lich groß und fällt nach dem Neutralpunkt hin rasch ab und ist auf der alkalischen Seite klein. Das Absinken auf der alkalischen Seite auf Null ist offenbar durch Passivierung des Eisens zu erklären. Ob der Effekt hier ein p_h-Effekt oder ein Oxydationseffekt ist, läßt sich ohne weiteres nicht entscheiden. Kurve *b* entspricht dem Effekt mit Ferrichlorid, welcher wie beim Kupfer verläuft, Kurve *c* dem Effekt mit Wasserstoffsuperoxyd. Hier tritt wie beim Kupfer beim Alkalischwerden eine Umkehrung des Effektes ein, der sich dadurch erklärt, daß das Eisen in alkalischer Lösung passiv wird und bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd als eine Sauerstoffelektrode ganz analog wie beim Kupfer fungiert.

Die wichtigste Feststellung ist die, daß passives Eisen, wie dies ja auch zu erwarten ist, einen motoelektrischen Effekt nur als Sauerstoffelektrode zeigt. Wie die Natur des Oxydationseffektes von dem Verhältnis Ferro-Ferri in der Lösung abhängt, zeigt Tabelle 1. Verwendet wurde Draht aus Elektrolyteisen.

Tabelle 1.

Eisen.

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$i.10^6$	Bemerkung:
0	100	ungefähr 0	Kleine Ströme, die manchmal ihre Richtung ändern.
20	80	140	
40	60	180	
60	40	220	Sehr starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.
80	20	260	
100	0	320	

Es zeigte sich, daß der Effekt mit steigendem Gehalt an Ferri-Ionen ansteigt. Die verwendete Lösung war molar auf die Summe der Eisensulfate bezogen. Ob man Sulfat oder Chlorid verwendete, änderte an den Resultaten wenig.

Beim Eisen wurde ferner eine Reihe von Versuchen gemacht, um den ziffermäßigen Anteil des motoelektrischen Effekts an der Gewichtsabnahme von Eisenelektroden in Ferro-Ferrisulfat, welche Lösung an Schwefelsäure 1 n. war, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Abnahmen einer ruhenden und einer bewegten Elektrode in der Ferro-Ferrisulfatlösung bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 vereinigt.

Tabelle 2.

Stoff	$(mg/cm^2/h)$	bewegt $(mg/cm^2/h)$	$i(mg/cm^2/h)$	% der ruhenden
Weiches C-haltiges Eisen.	110	1095	6·9	6·3
Stahl	97·5	889	7·9	8·1
Elektrolyteisen, etwas Cu niedergeschlagen. . . .	59	609	5·8	9·8
Elektrolyteisen	42	471	5·05	12·0
Gekupfertes Elektrolyteisen	34	368	4·82	14·2

Man sieht, daß die Abnahme sowohl einer nicht bewegten wie einer bewegten Elektrode von dem verwendeten Eisenmaterial stark abhängt. Die Abnahme war in einer gerührten Elektrode ungefähr zehnmal so groß als an der ruhenden, was sich durch die schnellere Erneuerung durch die kleinere Dicke der Diffusionsschicht bei der bewegten Elektrode ohne weiteres erklärt. In Spalte 3 sind die Abnahmen der ruhenden Elektrode berechnet, welche sich aus dem durch das Amperemeter fließenden Strom ergeben, in Spalte 4 sind diese in Prozenten der Abnahme der ruhenden Elektrode ausgedrückt. Man sieht, daß der Betrag im Verhältnis zur Gesamtabnahme ein sehr kleiner ist und daß der Prozentanteil des Stromes um so größer ist, je geringer die gesamte Angreifbarkeit des verwendeten Eisendrahtes war. Den stärksten Angriff erfährt weiches Eisen (Blumendraht), wesentlich geringer war der Angriff auf Drähte aus Elektrolyteisen. Die Legierung von ½% Kupfer setzt den Angriff noch weiter herunter, während ein Zusatz von Kupfer zur Lösung im Sinne der Lokalelementtheorie den Angriff erhöht.

4. Nickel.

Die Resultate sind in Fig. 4 dargestellt. In reiner Kochsalzlösung gibt Nickel entsprechend der Kurve *a* einen außerordentlich kleinen negativen Effekt, welcher vom p_h unabhängig ist. Mit Ferrichlorid ergibt sich in saurer Lösung ein stark positiver Effekt, welcher beim Neutralpunkt in einen negativen Effekt umschlägt. Die Erklärung ist die gleiche wie bei den vorgenannten Metallen.

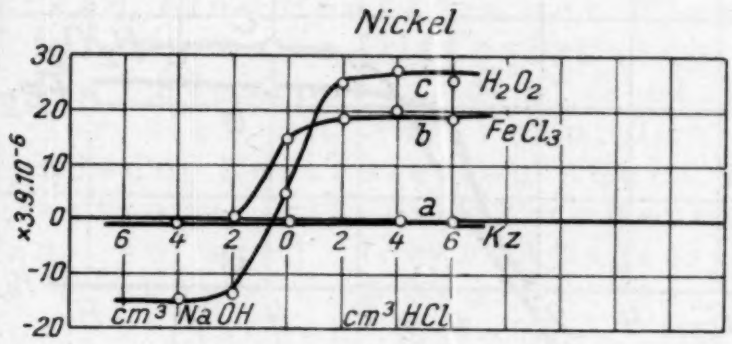


Fig. 4.

5. Blei.

Die Resultate in Blei sind in Fig. 5 dargestellt. In reiner Kochsalzlösung ergibt sich ein schwach negativer Effekt (Kurve *a*), welcher vom p_h unabhängig ist. Mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd (*b* und *c*) verhält es sich wie mit allen vorher genannten Metallen, außer Zink.

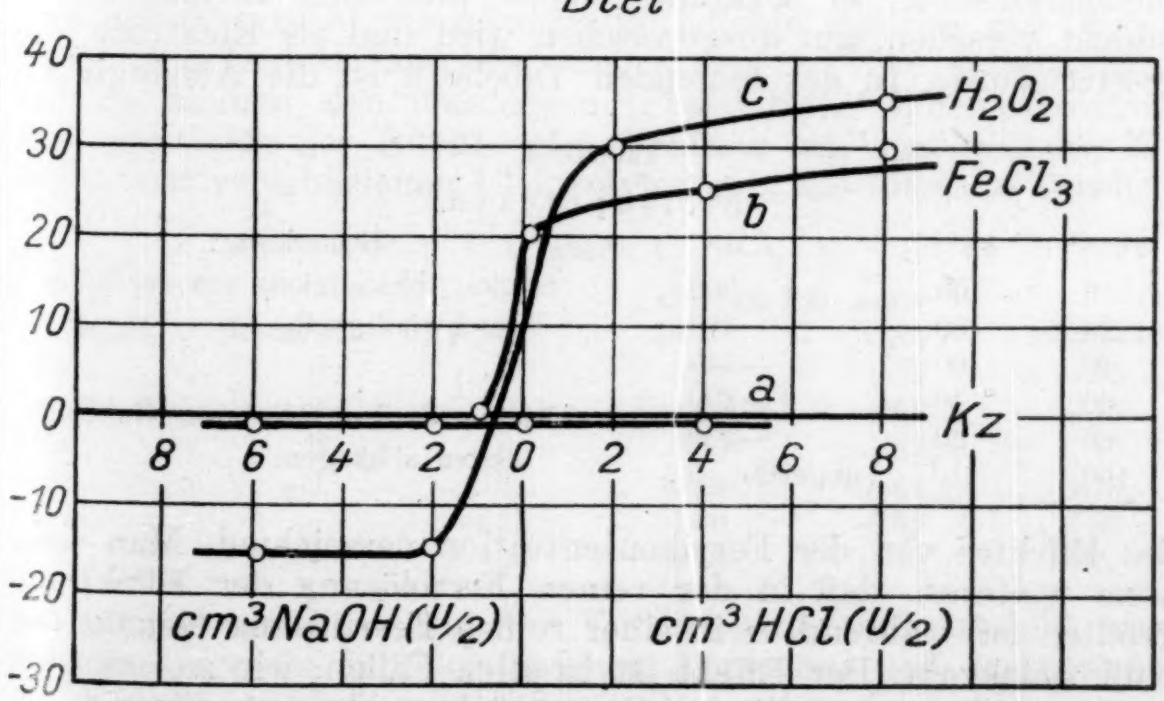


Fig. 5.

6. Silber.

Die Versuchsresultate sind in Fig. 6 dargestellt. In Kochsalzlösung ist der Effekt verschwindend klein und unabhängig vom p_h. Beim Zusatz von Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd (Kurve *b* und *c*) erhält man analoge Resultate wie bei den vorher genannten Metallen außer Zink.

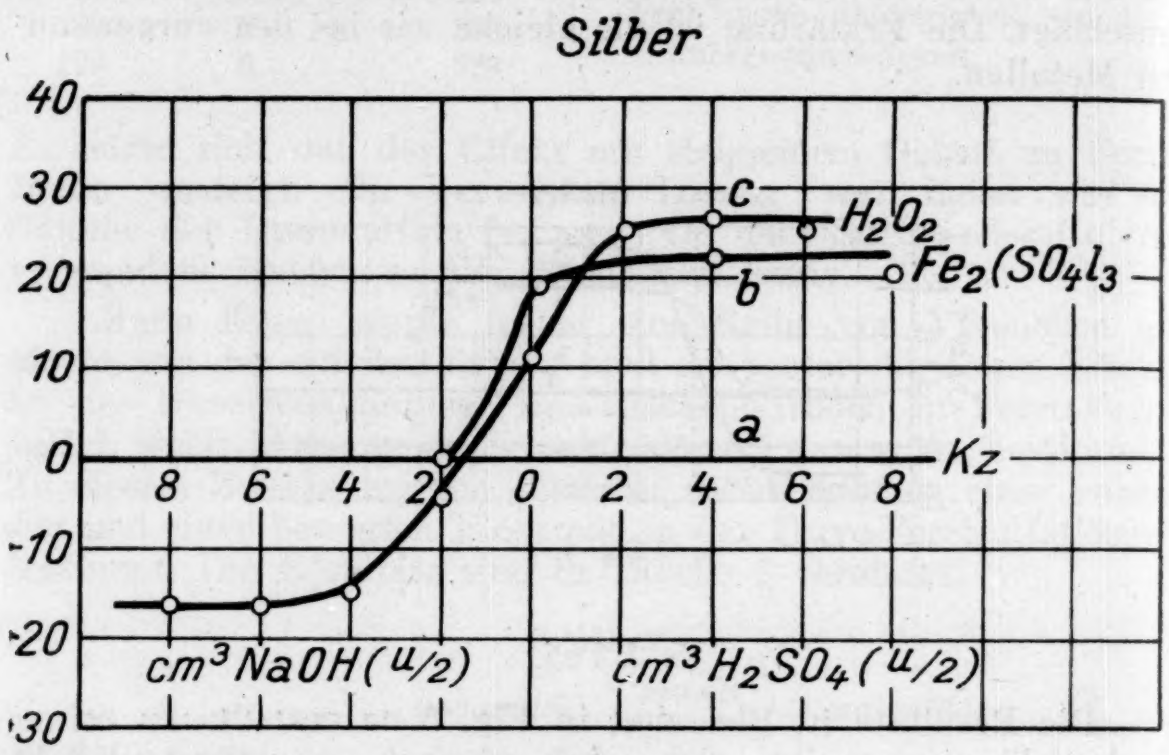


Fig. 6.

Bleisuperoxyd.

Die Elektrode wurde so hergestellt, daß Platindraht in einer Bleiazetatlösung, in bekannter Weise mit einer Bleisuperoxydschicht versehen, gut ausgewaschen wird und als Elektrode eingesetzt wurde. In der folgenden Tabelle 3 ist die Abhängigkeit

Tabelle 3.

Bleisuperoxyd.

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$i.10^6$	Bemerkung:
0	100	—500	Starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.
20	80	—410	
40	60	—340	
60	40	—290	
80	20	—230	Kleine Ströme, die von Zufälligkeiten abhängen.
100	0	ungefähr 0	

des Effektes von der Ferrikonzentration verzeichnet. Man sieht ohne weiteres, daß in der reinen Ferrolösung der Effekt am größten ist, während er in einer reinen Ferrilösung beinahe auf Null zuückgeht. Der Effekt ist in allen Fällen, wie zu erwarten war, negativ und stellt das Gegenstück zu den am Eisen beobachteten Effekten dar.

Allgemeine Resultate der Versuche.

Die Versuche an den verschiedenen Metallen ergaben ein durchaus einheitliches Bild des motoelektrischen Effektes und stellen die oben angestellten theoretischen Überlegungen ziemlich sicher.

Jeder motoelektrische Effekt ist darauf zurückzuführen, daß beim Bewegen einer Elektrode in der Lösung Konzentrationsänderungen in der Diffusionsschicht Metall-Elektrolyt eintritt. Diese Konzentrationsverschiebungen bewirken eine Reaktion der Elektrode mit dem Elektrolyten der Diffusionsschicht, durch welche die Elektrode den Gleichgewichtszustand, der sich an der ruhenden Elektrode einstellt, wieder herzustellen sucht. Ist die bewegte Elektrode mit einer ruhenden leitend verbunden, so wird dieser Ausgleich elektrochemisch wirksam und bedingt das Auftreten des motoelektrischen Effektes. Die auftretenden elektromotorischen Kräfte sind sehr gering. (Aus dem Widerstand des Stromkreises und der Stromstärke berechnet sich größenordnungsmäßig bei den Versuchen mit den verdünnten Oxydationsmitteln bis zu 10 Millivolt, die größten Werte, ca. 50 Millivolt, wurden bei Eisen in reinem Ferrichlorid und Bleisuperoxyd in reinem Ferrochlorid erhalten.) Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der motoelektrische Effekt, auf Mengen berechnet, nur einen Bruchteil des gesamten Lösungseffektes ausmacht.

Der reine Metallionenkonzentrationseffekt ist in allen Fällen sehr klein, größer ist der p_h-Effekt beim Zink, und am größten sind sowohl positiv wie negativ die Effekte, die sich aus Oxydations- bzw. Reduktionserscheinungen ergeben. Die verschiedenen Effekte können sich überlagern (Passivität). Einen Überblick über die Größe der Effekte und Richtung bei verschiedenen Metallen und verschiedenen Elektrolyten gibt die folgende Tabelle 4,

Tabelle 4.

Metall	Konz.-Eff.	p_h-Eff.	Oxydat.-Eff. $Fe^{\cdots}$	sauer H_2O_2	alkalisch
Silber . . .	0	0	+21	+25	−15
Kupfer . . .	−2	0	+20	+25	−15
Nickel . . .	0	0	+20	+27	−15
Blei	−2	0	+26	+34	−16
Eisen	—	+35	+50	+58	−23
Zink	—	+36	+60	+65	+65

in welcher die Resultate der Versuche zusammengestellt sind. Da alle Versuche mit der gleichen Apparatur und der gleichen Rührgeschwindigkeit angestellt wurden, geben die Zahlen, welche die Stromstärke in Ampere $3{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ angeben, einen direkten

Vergleich der Größenordnung der Effekte. Die Bedeutung der Kolonnen erhellt aus den Überschriften. Ein merklicher Konzentrationseffekt wurde nur an Kupfer und Blei in ungefähr der gleichen Größenordnung beobachtet. Bei wasserzersetzenden Metallen, zu denen auch Eisen zählt, ist der Konzentrationseffekt überdeckt durch den p_h-Effekt, welcher das entgegengesetzte Vorzeichen hat und wesentlich größer ist. Groß ist in allen Fällen der positive Oxydationseffekt in saurer Lösung. Er zeigt ein deutliches Ansteigen mit der Stellung des Metalles in der Spannungsreihe in der Art, daß der Effekt um so größer wird, je unedler das Metall wird. Denselben Effekt in alkalischer Lösung zeigt nur das Zink, bei welchem offenbar auch in alkalischer Lösung eventuell Passivität verursachende Deckschichten weggelöst werden. Bei allen anderen Metallen wird der Oxydationseffekt in alkalischer Lösung negativ, u. zw. ist die Größenordnung, wie zu erwarten, bei allen Metallen die gleiche.

Zusammenfassung.

Unter motoelektrischem Effekt versteht man die Erscheinung, daß in einer kurzgeschlossenen Kette, welche aus zwei gleichartigen Elektroden im gleichen Elektrolyten besteht, beim Bewegen oder Eintauchen einer Elektrode ein galvanischer Strom auftritt. Für die Untersuchung erwies es sich als zweckmäßig, an Stelle des diskontinuierlichen Bewegens das Verhalten einer rotierenden Elektrode, welche gegen eine ruhende im gleichen Elektrolyten geschaltet war, zu untersuchen. Der motoelektrische Effekt ist darauf zurückzuführen, daß sich in einer ruhenden Elektrode in einem beliebigen Elektrolyten ein Gleichgewichtszustand zwischen Elektrode und der anliegenden Elektrolytschicht, der das Potential bedingt, einstellt. Die Potentialeinstellung ist durch die Natur der Elektrode und die Konzentrationsverhältnisse in der dem Metall anliegenden Diffusionsschicht gegeben. Hieraus ergibt sich, daß ein motoelektrischer Effekt nur bei aktiven Elektroden eintreten kann, d. h. bei solchen Elektroden, welche mit dem Elektrolyten in irgendeiner Weise reagieren können. Ideale, unangreifbare Elektroden zeigen keinen motoelektrischen Effekt.

Die Konzentrationsänderungen, welche den motoelektrischen Effekt bedingen, können verschiedener Art sein. Es wurden folgende Typen festgestellt:

1. Bei aktiven Metallelektroden ergibt Bewegung eine Verminderung der Konzentration der Metallionen in der Grenzschicht und damit einen negativen motoelektrischen Effekt, welcher bei Kupfer und Blei festgestellt wurde. Der Effekt ist immer sehr klein und ist unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

2. Reagiert das Metall mit dem Elektrolyten unter Zersetzung desselben, wie z. B. Zink, so wird dieser Effekt von einem

zweiten Effekt überlagert. Dieser Effekt besteht darin, daß sich durch chemische Auflösung des Metalls in der Umgebung der Elektrode eine sehr niedrige Wasserstoffionenkonzentration einstellt, welche durch Bewegen der Elektrode erhöht wird. Daraus ergibt sich eine Reaktion an der Elektrode, welche eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration bewirkt. Diese Reaktion kann sich dann in einer kurzgeschlossenen Kette elektrochemisch so auswirken, daß an der Elektrode Wasserstoff ausgeschieden wird, während die ruhende Elektrode in Lösung geht, d. h. das Potential der bewegten Elektrode wird positiv (edler). Dieser Effekt hat das umgekehrte Vorzeichen wie der vorgehende. Es ist positiv und in seiner Größe stark abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Ein dritter, von den beiden ersten verschiedener Effekt ergibt sich, wenn der Elektrolyt ein Oxydationsmittel enthält. In diesem Falle bildet sich um die ruhende Elektrode in der Diffusionsschicht durch die chemische oder elektrochemische Wirkung des Metalls auf das Oxydationsmittel eine sehr kleine Konzentration am Oxydationsmittel aus. Durch Bewegen der Elektrode steigt diese Konzentration an. Die Einstellung auf den Gleichgewichtszustand wird sich dann wieder teilweise durch Lokalelemente vollziehen, teilweise in der kurzgeschlossenen Kette, aber so, daß die Reduktion des Oxydationsmittels durch Abgabe von Elektronen aus der Elektrode geschieht, welche durch Inlösunggehen der ruhenden Elektrode geliefert werden. Auch hier zeigt die bewegte Elektrode ein edleres, positives Potential. Der Effekt ist ein positiver und ist, wie die Versuche am Zink zeigen, von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig. Ergibt sich in der Nähe des Neutralpunktes ein Umschlag des Effektes, so beweist das, daß die Elektrode unangreifbar (passiv) wird. An dieser passiven Elektrode tritt ein anderer Effekt ein, welchen wir durch das Verhalten von Bleisuperoxydelektroden in Ferro-Ferrisalzlösungen klarstellten. In diesem Falle tritt eine Oxydation der Ferro-Ionen in der Diffusionsschicht ein, wodurch die Elektrode ein stark positives Potential zeigt. Durch die Bewegung kommen Ferro-Ionen in die Diffusionsschicht, welche entweder durch Lokalströme oder durch den motoelektrischen Strom aufoxydiert werden. Diese Oxydation entspricht der Abgabe eines Elektrons an die Elektrode, woraus folgt, daß dieser Effekt ein negativer ist. Statt des Bleisuperoxyds kann natürlich auch der auf der Elektrode, wie dies E b b e c k e am mit Sauerstoff beladenen Platindraht beobachtet, vorhandene Sauerstoff elektromotorisch wirksam sein. Die Stärke dieses Effektes wird durch Anwesenheit von Reduktionsmitteln erhöht.

Dadurch, daß diese Effekte sich unter Umständen überlagern können und daß die Effekte früher nicht unter reinen Versuchsbedingungen untersucht wurden, ergaben sich die weitgehenden Divergenzen in den früheren Angaben. Auf Grund der hier angegebenen Untersuchungsmethoden lassen sich aber

die motoelektrischen Effekte bezüglich ihrer Ursachen in scharf definierte Gruppen einteilen, wodurch auch Übergänge von einer Gruppe zur anderen, wie sie sich z. B. am Zink in Gegenwart von Ferrisalz bei wechselndem p_h zeigen, erklärt werden können.

Literaturverzeichnis.

1. Davy, Phil. Trans. London *3*, 1826, S. 393.
2. Marianini, Saggio 1825, Ann. chim. phys. *33*, 1826, S. 113; *45*, 1830, S. 43 und 121, und Schweigg. Journ. *49*, 1827, S. 43.
3. Faraday, Exp. Res. Ser. *17*, 1839, § 1919, Anm.
4. Wetzlar, Schweigg. Journ. *58*, 1830, S. 302.
5. Oersted, Schweigg. Journ. *33*, 1821, S. 163.
6. Henrici, Pogg. Ann. *79*, 1850, S. 569.
7. Becquerel, Ann. chim. phys. *23*, 1823, S. 135.
8. Walker, Pogg. Ann. *4*, 1825, S. 325.
9. Sturgeon, Phil. Mag. *20*, S. 99.
10. Henrici, Pogg. Ann. *55*, 1842, S. 258.
11. Petrina, Fortschritte der Physik, 1855, S. 420.
12. Fechner, Lehrbuch, 1829, S. 466; Pogg. Ann. *47*, 1839, S. 14 ff.
13. Yelin, Gilb. Ann. *73*, 1823, S. 365.
14. Munk, Pogg. Ann. *47*, 1839, S. 418.
15. Schröder, Pogg. Ann. *54*, 1841, S. 57.
16. Gaugain, Compt. rend. *69*, 1869, S. 1302 (mit Verwechslung der Bez. + und —, vgl. § 37).
17. Raoult, Ann. chim. phys. (4) *2*, 1864, S. 350.
18. Fechner, Pogg. Ann. *47*, 1839, S. 15.
19. Henrici, Pogg. Ann. *58*, 1843, S. 348.
20. Henrici, Pogg. Ann. *117*, 1862, S. 175.
21. De la Rive, Archives de l'Electr. *1*, S. 214; Pogg. Ann. *54*, S. 395.
22. Henrici, Pogg. Ann. *127*, 1866, S. 652.
23. Becquerel, Ann. chim. phys. *25*, 1825, S. 413.
24. Marianini, Saggio, Ann. chim. phys. *45*, 1830, S. 42.
25. Faraday, Exp. Res. Ser. *16*, 1827.
26. Schröder, Pogg. Ann. *54*, 1841, S. 73 ff.
27. Sturgeon, Recent Exp. Res. 1830, S. 46; Phil. Mag. *20*, S. 99.
28. Poggendorff, Pogg. Ann. *49*, 1840, S. 42.
29. E. du Bois-Reymond, Sitzb. Ak. Wiss. Berlin 1854, S. 297.
30. Beetz, Pogg. Ann. *79*, 1850, S. 103.
31. E. Becquerel, Ann. chim. phys. (3) *44*, 1855, S. 401.
32. Adie, Phil. Mag. *31*, 1847, S. 355.
33. Finkelstein, Z. physikal. Chem. *39*, S. 91.
34. Kistiakovsky, Nernst-Festschrift.
35. Ebbecke, Pflügers Arch. f. Physiologie *211*, 1926, S. 511.

Über die Alkylierung aromatischer Verbindungen

Von

Hans Meyer und Konrad Bernhauer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor längerer Zeit haben wir die Ursache des eigentümlichen Geruches von durch Oxydation des Toluols erhaltener Benzoesäure zu ergründen versucht.

Bei der Aufarbeitung der Rückstände von der technischen Darstellung dieser Säure mittels Chromsäure-Schwefelsäure fanden wir in großen Mengen Anthrachinon sowie *o*- und *p*-Phenyltolylketon. Letztere beiden Substanzen haften in Spuren der Benzoesäure hartnäckig an und bedingen ihren unangenehmen Geruch.

Das Auftreten dieser beiden Ketone sowie des sekundär entstehenden Anthrachinons war nicht besonders überraschend, da ja bereits Weiler[1] bei der Oxydation von Toluol mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein *o*- und *p*-Phenyltolylmethan beobachtet hatte.

Es erschien uns aber immerhin interessant zu untersuchen, ob eine Kondensation des als primäres Oxydationsprodukt des Toluols auftretenden Benzylalkohols im Sinne der Diphenylmethansynthesen von Viktor Meyer[2] zu erzielen sei, wenn bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels mit wässeriger Schwefelsäure und nicht, wie sonst üblich, unter Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel für die Schwefelsäure gearbeitet wird.

Wir machten nun die überraschende Beobachtung, daß nicht nur in diesem Falle und nicht nur bei Kondensationen mit Benzylalkohol, sondern auch bei einer Reihe aliphatischer primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, bei Hexahydrophenol usw., die Einführung des Alkylrestes in den Benzolkern mittels verdünnter Schwefelsäure sehr leicht gelingt.

Mit Methylalkohol allerdings versagt dieses Verfahren und und bei Anwendung von Äthylalkohol bietet es keine Vorteile. Aber die höheren Alkohole lassen sich nach dieser Methode in ausgezeichneter Weise zur Gewinnung vieler bisher schwer oder gar nicht zugänglicher Substanzen verwerten.

---

[1] Ber. D. chem. G. 33, 1900, S. 464.

[2] V. Meyer und C. Wurster, Ber. D. ch. G. *6*, 1873, S. 963.

Die neue Methode bietet auch den Vorteil gegenüber der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure, daß Verharzung fast immer vermieden wird und die in vielen Fällen störende Sulfonierung unterbleibt.

Zur Ausführung wird meist das Gemisch der Ausgangssubstanzen in etwa 70—80%ige Schwefelsäure innerhalb 3 bis 5 Stunden unter kräftigem Rühren eintropfen gelassen. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen am besten bei 70—80° Badtemperatur, kann aber in manchen Fällen, z. B. bei Kondensationen mit Benzylalkohol, bis auf 40° herabgesetzt werden.

In Fällen, wo der aromatische Stoff nicht in Alkohol löslich ist, wird nur der letztere zutropfen gelassen und die zweite Reaktionskomponente entweder auf einmal oder partienweise in die Schwefelsäure eingetragen.

Zu rasches Einbringen des Alhohols ist zu vermeiden, da sonst Selbstkondensation des letzteren die Ausbeute schmälern kann.

Unter den primären Alkoholen nimmt der Benzylalkohol eine Ausnahmsstelle ein, denn alle übrigen primären Alkohole liefern Derivate des zugehörigen sekundären oder tertiären Alkohols. So führt Verwendung von primärem Propylalkohol zu Isopropylderivaten, von normalem Butylalkohol zu sekundären Butylderivaten und des primären Isobutylalkohols zu tertiären Butylderivaten. Es ist daher beispielsweise für die Gewinnung von Isopropylprodukten die direkte Verwendung von Isopropylalkohol vorzuziehen.

Was die Erklärung des Reaktionsmechanismus anbelangt, so ist wohl die intermediäre Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Anlagerung von Schwefelsäure an die entstandene Doppelbindung unter Bildung von Alkylschwefelsäuren anzunehmen, die sich dann mit der aromatischen Verbindung umsetzen.

Die jeweilige Bildung der sekundären bzw. tertiären Alkylschwefelsäuren wird verständlich, wenn man die größere Reaktionsfähigkeit des wasserstoffärmeren Kohlenstoffatoms berücksichtigt.

Diese Annahme bietet auch eine Erklärung dafür, daß der Methylalkohol nicht zur Reaktion gebracht werden kann und daß der Äthylalkohol nur bei höherer Temperatur (unter Druck bei 170°) in Reaktion tritt.

Was die Zahl der eintretenden Alkylgruppen anbelangt, so hat man es in weitgehendem Maße in der Hand, ob man vorwiegend Mono-, Di- oder Polyalkylierung erreichen will.

Die Stellen, an denen der Eintritt der Alkylgruppen in den aromatischen Kern erfolgt, lassen sich auch zumeist voraussagen. In der Benzolreihe tritt der zweite Alkylrest in der Hauptmenge in *p*-Stellung, daneben wird in geringem Ausmaße *o*-Substitution beobachtet. Auch Hydroxylgruppen dirigieren in *p*-Stellung. Bei

Anwesenheit beider Gruppen überwiegt der Einfluß des Hydroxyls. So wurden aus *o*- oder *m*-Kresol zur OH-Gruppe in *p*-Stellung substituierte Alkylderivate gewonnen. In Gegenwart einer Karboxylgruppe dirigiert die Hydroxylgruppe gleichfalls in *p*-Stellung (Alkylsalizylsäuren). Ist die *p*-Stellung besetzt und sind gleichzeitig stark negativierende Gruppen vorhanden, wie z. B. beim *p*-Dichlorbenzol oder beim *p*-Kresol, so findet überhaupt keine Alkylierung statt. *p*-Xylol liefert nur schlechte Ausbeuten an Alkylderivaten. Die Nitro- und Aminogruppe ist ebenfalls der Reaktion nicht günstig. Doch kann der Einfluß der Nitrogruppe durch den Eintritt von positivierenden Alkylgruppen wettgemacht werden (Nitrotoluol). In der Benzolreihe wirkt auch der Eintritt einer Sulfogruppe der Alkylierbarkeit entgegen. Auch hier wird Reaktionsfähigkeit erzielt, wenn eine Alkylgruppe im Benzolkern vorhanden ist. So kann man Toluolsulfosäure alkylieren, nicht aber Benzolsulfosäure.

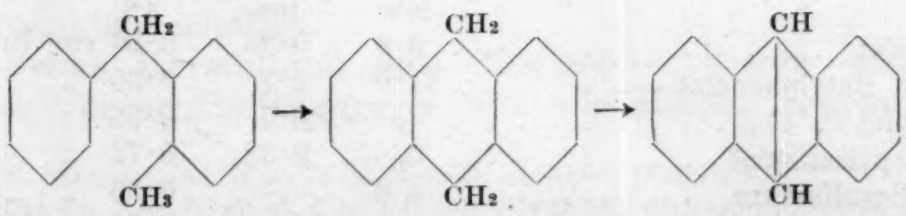
In der Naphthalinreihe geht der Reaktion fast stets Sulfurierung voraus und daher ist es hier auch insbesondere die Sulfogruppe, die auf die Stellung der Alkylgruppen Einfluß nimmt. Beispielsweise wird aus α-Naphthalinsulfosäure vorwiegend ein β-Isopropylnaphthalin erhalten und aus β-Sulfosäure ein α-Derivat.

Im übrigen sind die Verhältnisse beim Naphthalin recht kompliziert. Es konnten bisher nur einige Regelmäßigkeiten beobachtet werden.

Die Reaktion ist bis zu einem gewissen Grade umkehrbar. Namentlich Zyklohexylgruppen werden durch 70%ige Schwefelsäure bei 70° leicht wieder abgespalten.

Die niedriger molekularen aliphatischen Alkohole scheinen unter diesen Umständen größere Stabilität zu bedingen, doch ist die interessante und für die Praxis der Methoxylbestimmung wichtige Beobachtung gemacht worden, daß bei gewissen Naphthalinderivaten die Alkylreste durch siedende Jodwasserstoffsäure zum Teil vom Kern abgelöst werden.

Bei den Kondensationen von Benzylalkohol mit Toluol und den Xylolen werden auch in sekundärer Reaktion Anthrazen und Methylanthrazene gebildet, indem die zuerst entstandenen Dihydroprodukte unter dem Einfluß der Schwefelsäure Wasserstoff verlieren. Diese Reaktion verläuft mit großer Leichtigkeit und kann zur Darstellung von Alkylanthrazenen Bedeutung erlangen:



Zur Konstitutionsbestimmung der erhaltenen Alkylderivate

ist man meist gezwungen, sie in die zugehörigen Karbonsäuren überzuführen.

Es hat sich dabei gezeigt, daß der Abbau längerer Seitenketten oft große Schwierigkeiten macht. Kaliumpermanganat reagiert entweder gar nicht oder führt zu völliger Zerstörung des Moleküls.

In der Benzolreihe gelingt die Oxydation meist gut mit Chromsäure-Schwefelsäure. Dabei lassen sich öfters Ketone als Zwischenprodukte fassen. So wurde aus Isopropyl- und sekundärem Butylbenzol Azetophenon in einer Ausbeute von 65—70% erhalten.

In der Naphthalinreihe führten nur Oxydationen mit verdünnter Salpetersäure (etwa 5%ig) zum Ziele, aber auch in diesem Falle sind die Ausbeuten schlecht. Mehr als zwei Alkylgruppen lassen sich überhaupt nicht in Karboxyle überführen. Auf diese Art wurden verschiedene Isopropylnaphthalinmono- und -dikarbonsäuren gewonnen.

In der Benzolreihe bewährte sich verdünnte Salpetersäure nicht so gut, da hiebei meist auch Nitrierung stattfindet.

Besonders resistente Substanzen, z. B. Tetraisopropylnaphthalin, wurden mit Salpetersäure unter Zusatz von Brom oxydiert.

Bekannt ist die starke Netzwirkung der alkylierten Naphthalinsulfosäuren, welche als Nekal usw. in der Praxis Verwendung finden. Auf dieses Thema soll hier nicht näher eingegangen werden, doch sei betont, daß die Netzfähigkeit von der Stellung der Sulfogruppe und der Alkylgruppen, sowie von der Zahl und Art der Alkylreste abhängig ist und daß es auch andere Ringsysteme gibt, die Netzfähigkeit besitzen, welche zum Teil die der Naphthalinderivate noch übertrifft.

Sehr bemerkenswert sind auch die hydrotropen Eigenschaften der Alkylderivate. Besonders in der Naphthalinreihe wurde beobachtet, daß die alkylierten Sulfosäuren, bzw. deren Salze in hohem Maße befähigt sind, Kohlenwasserstoffe in wässerige Lösung zu bringen. Dies machte sich bei den Versuchen zur Trennung der einzelnen Sulfosäuren sehr unliebsam bemerkbar. Als Beispiel für die Hydrotropie der alkylierten Substanzen diene nachfolgende Tabelle. Es wurde die Menge von Zyklohexylalkohol bestimmt, die 10 cm^3 einer wässerigen Lösung der hydrotropen Substanzen klar aufzunehmen vermochte.

10 cm^3 Wasser lösen 0·36 cm^3 Zykiohexylalkohol.

	20%	10%	1%	
Na-Phenolat	5·8	0·38	0·36	cm^3 Hexylalkohol
Na-*p*-tert. Butylphenolat	11·0	2·1	0·36	„ „
Na-Salizylat	—	0·7	0·36	„ „
Na-Isopropylsalizylat	—	9·32	0·72	„ „
Naphthalinsulfosäure	4·6	—	0·36	„ „
Diisopropylnaphthalinsulfosäure	—	—	0·50	„ „
Diisopropylnaphthalinsulfosaures K.	—	—	0·64	„ „

Versuchsteil.

Alkylierung des Benzols.

Benzylalkohol.

Zu 300 cm^3 70%iger Schwefelsäure wurden bei 40° Badtemperatur innerhalb drei Stunden unter kräftigem Rühren 30 g Benzol und 20 g Benzylalkohol tropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Pottasche durchgeschüttelt und fraktioniert. Es wurden so 14 g unverändertes Benzol und 25 g Kondensationsprodukte gewonnen. Bei der Fraktionierung wurde eine Hauptfraktion von 255—260° Siedepunkt erhalten, die in der Kälte erstarrte. Schmelzpunkt 23° [3]. Die Substanz wurde als Diphenylmethan durch Oxydation zu Benzophenon und durch Überführung in Dinitrodiphenylmethan identifiziert.

Aus der Fraktion 300—370° kristallisierte ein Produkt, das nach dem Umlösen aus Isopropylalkohol den Schmelzpunkt 83° zeigte.

0·2135 g Substanz gaben 0·7209 g CO_2, 0·1339 g H_2O.
$C_{20}H_{18}$. Ber. C 93·0, H 7·0%.
Gef. C 92·1, H 7·0%.

Die Substanz ist sonach als *p*-Dibenzylbenzol [4] anzusprechen, was noch durch die Darstellung von Derivaten erhärtet wurde.

p-Dibenzoylbenzol wurde durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig erhalten und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 159—160° [5].

0·3141 g Substanz gaben 0·9639 g CO_2, 0·1325 g H_2O.
$C_{20}H_{15}O_2$. Ber. C 83·9, H 4·9%.
Gef. C 83·6, H 4·8%.

Dinitro-*p*-dibenzoylbenzol, nach dem Reinigen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol, Schmelzpunkt 146°.

0·1621 g Substanz gaben 11·8 cm^3 N ($t = 24°$, $b = 732$ mm).
$C_{20}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 8·0%.
Gef. N 8·0%.

Isopropylalkohol.

Isopropylbenzol. Bei Anwendung von 400 cm^3 80%iger Schwefelsäure für 50 g Benzol und 38 g Isopropylalkohol wurden in 3—4 Stunden bei 65° Badtemperatur gegen 80% an Kondensationsprodukten erhalten.

Zwecks Herstellung des Kumols wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur die Hälfte Isopropylalkohol

---

[3] V. Meyer und Wurster, Ber. D. ch. G. *6*, 1873, S. 963.

[4] Zinke, Ber. D. ch. G. *6*, 1873, S. 119, durch Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid und Benzol.

[5] Basler, Ber. D. ch. G. *16*, 1883, S. 2716.

angewendet. Das Kumol wurde unter Anwendung eines Widmerschen Aufsatzes herausfraktioniert. Siedepunkt 150—153°. Zur Identifizierung wurde mit Chromsäure-Eisessig und Schwefelsäure in Azetophenon übergeführt. Ausbeute 65%.

Kumoldisulfosäure. Kumoldampf wurde in auf 240° erhitzte konzentrierte Schwefelsäure eingeleitet. Das Bariumsalz gab folgende Analysenzahlen:

0·185 *g* Substanz gaben 0·1094 *g* $BaSO_4$
0·1496 *g* „ „ 0·0842 *g* $BaSO_4$.
$C_9H_{10}O_6S_2Ba$. Ber. Ba 33·1%.
Gef. Ba 34·1, 33·1%.

Durch Verschmelzen der Disulfosäure mit Kaliumhydroxyd bei 330—340° wurde ein Dioxykumol gewonnen, das durch Vakuumsublimation und nachfolgendes Kristallisieren aus Benzol in Form perlmutterglänzender Schuppen vom Schmelzpunkt 108—109° erhalten wurde.

0·1500 *g* Substanz gaben 0·3909 *g* CO_2, 0·106 *g* H_2O.
$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71·0, H 8·0%.
Gef. C 71·2, H 7·9%.

Die Substanz zeigte in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Benzoylderivat. Aus Alkohol Schuppen vom Schmelzpunkt 114—115°.

0·1500 *g* Substanz gaben 0·42 *g* CO_2, 0·075 *g* H_2O.
$C_9H_{10}O_2(C_7H_5O)_2$. Ber. C 76·6, H 5·6%.
Gef. C 76·4, H 5·5%.

Um die höher alkylierten Produkte kennenzulernen, wurden 600 *g* Benzol (in Portionen zu je 150 *g*) mit 920 *g* Isopropylalkohol und insgesamt 4800 cm^3 80%iger Schwefelsäure bei 65° je fünf Stunden digeriert. An Alkylprodukten wurden im ganzen 916 *g* erhalten. Davon waren 127 *g* Kumol (Siedepunkt 150—155°), 262 *g* Diisopropylbenzol (Siedepunkt 205—210°) und 73 *g* Triisopropylbenzol (Siedepunkt 225—230°). Der Rest verteilte sich auf die Zwischenfraktionen und höher alkylierten Produkte (Siedepunkt bis 280°).

p-Diisopropylbenzol[6]. Bei der Oxydation der Fraktion 225—230° mit Chromsäure-Schwefelsäure und Eisessig entstand Terephthalsäure; mit verdünnter Salpetersäure wurde eine Nitrokarbonsäure erhalten.

Bei der Oxydation des 1, 3, 4-Triisopropylbenzols[7] mit Salpetersäure ($d = 1{\cdot}16$) wurde eine Isopropylbenzoldikarbonsäure erhalten, die nach dem Reinigen mit Benzol über 300° schmolz.

---

[6] Mittels Aluminiumchlorids wurde nur das *o*- und *m*-Produkt gewonnen. Uhlhorn, Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 3142.

[7] Mittels Aluminiumchlorids wurde 1, 3, 5-Triisopropylbenzol erhalten. Gustavson, J. prakt. Chem. (2) 72, 1905, S. 63.

0·857 *g* Substanz verbr. 72·8 *cm*³ *n*/10 NaOH (*f* = 1·098).
$C_{11}H_{12}O_4$. Mol.-Gew. Ber. 208.
Gef. 209·5.

Mit Normalpropylalkohol wurden dieselben Substanzen gewonnen.

Isobutylalkohol.

Bei der Verwendung von molaren Mengen Benzol und Isobutylalkohol (17 *g* Benzol, 16 *g* Isobutylalkohol), 400 *cm*³ Schwefelsäure von 80% und vierstündigem Rühren bei 70° wurden 97% des angewendeten Alkohols in Reaktion gebracht. Die beste Ausbeute an Monobutylbenzol wurde mit 70%iger Säure bei 70° erhalten. Je höher die Temperatur und je größer die Konzentration der Schwefelsäure war, um so mehr Dialkylprodukte wurden gebildet. Steigerung der Konzentration der Schwefelsäure über 80% oder der Temperatur über 80° führte zu einer Verschlechterung der Ausbeute durch Verharzung. Die Reaktionsprodukte wurden durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen und fraktioniert.

Tertiäres Butylbenzol. Siedepunkt 166—168°. Angenehm riechende Flüssigkeit.

0·2031 *g* Substanz gaben 0·6643 *g* CO_2, 0·1942 *g* H_2O.
$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89·5, H 10·4%.
Gef. C 89·2, H 10·7%.

Zur Identifizierung wurde nach den Angaben von Schramm[8] das Bromderivat dargestellt. Siedepunkt 225 bis 230°, Schmelzpunkt 13°.

Tertiäres *p*-Dibutylbenzol. Aus der Fraktion 200—250° durch Ausfrieren erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 76°[9].

0·1993 *g* Substanz gaben 0·6445 *g* CO_2, 0·2084 *g* H_2O.
$C_{14}H_{22}$. Ber. C 88·4, H 11·6%.
Gef. C 88·2, H 11·7%.

Mit Trimethylkarbinol wurden dieselben Produkte gewonnen.

Sekundärer Butylalkohol.

($CH_3 . CHOH . CH_2 . CH_3$.)

Bei der Anwendung dieses sowie des primären Normalbutylalkohols wurden identische Reaktionsprodukte erhalten.

Sekundäres Butylbenzol. Siedepunkt 169·5—170·5°.

---

[8] Monatsh. Chem. *9*, 1888, S. 615, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *97*, 1888, S. 615, mittels Aluminiumchlorids.

[9] Boedker, Bull. soc. chim. (3) *31*, 1904, S. 969, mittels rauchender Schwefelsäure.

0·2111 *g* Substanz gaben 0·6896 *g* CO_2, 0·2004 *g* H_2O.
$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89·3, H 10·4%.
Gef. C 89·1, H 10·6%.

Die Substanz ist identisch mit dem von Schramm[10] nach Friedel-Crafts hergestellten Produkt. Sie lieferte ein auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Bromderivat. Durch Oxydation des sekundären Butylbenzols mit Chromsäure, Eisessig und Schwefelsäure wurden 70% Azetophenon erhalten.

Sekundäres *p*-Dibutylbenzol ging im Siedeintervall 230—240° über.

0·2876 *g* Substanz gaben 0·9221 *g* CO_2, 0·3238 *g* H_2O
0·3469 *g* „ „ 1·1173 *g* CO_2, 0·3999 *g* H_2O.
$C_{14}H_{20}$. Ber. C 88·4, H 11·6%.
Gef. C 87·4, 87·8, H 12·6, 12·9%.

Bei der Oxydation wurde vornehmlich Terephthalsäure erhalten, die durch ihren Methylester (Schmelzpunkt 143°) charakterisiert wurde. Daneben entstanden Spuren von *o*-Phthalsäure. Das Produkt besteht also im wesentlichen aus der *p*-Verbindung neben kleinen Mengen des *o*-Derivates.

Zyklohexylalkohol.

Bei der Kondensation von 48 *g* Benzol und 60 *g* Zyklohexylalkohol mit 400 cm^3 80%iger Schwefelsäure bei 70° wurden 55 *g* Alkylderivate erhalten.

Phenylzyklohexan. Siedepunkt 236—238°, Schmelzpunkt 7—8°. Mit dem von Kursanow[11] erstmalig dargestellten Produkt identisch.

Dizyklohexylbenzol wurde in kleiner Menge aus der Fraktion 330—340° in festem Zustand isoliert, aber noch nicht näher untersucht.

Alkylierung des Toluols.

Benzylalkohol.

Für je 100 *g* Toluol und 40 *g* Benzylalkohol kamen 1200 cm^3 70%ige Schwefelsäure in Anwendung. Die Darstellungsweise der Alkylderivate erfolgte in gleicher Weise wie beim Benzol. Aus 600 *g* Toluol wurden 556 *g* Reaktionsprodukte vom Siedepunkt 270 bis 400° erhalten.

Phenyl-*p*-tolylmethan. Von 275—285°, die Hauptmenge konstant mit Siedepunkt 279°[12]. Die Oxydation ergab *p*-Benzoylbenzoesäure. Schmelzpunkt 191—192° aus Alkohol.

---

[10] Monatsh. Chem *9*, 1888, S. 621, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *97*, 1888, S. 621.
[11] Liebigs Ann. *318*, 1901, S. 309, nach Friedel-Crafts.
[12] Zincke, Liebigs Ann. *161*, 1872, S. 93, mittels Zinkstaubes.

0·2145 *g* Substanz gaben 0·5834 *g* CO_2, 0·0845 *g* H_2O.
$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74·3, H 4·4%.
Gef. C 74·2, H 4·4%.

o-Benzoylbenzoesäure konnte nicht aufgefunden werden. Zur weiteren Identifizierung des Phenyl-*p*-tolylmethans wurde das Dinitroderivat nach Zincke[13] dargestellt. Schmelzpunkt 137° aus Benzol.

0·1991 *g* Substanz gaben 17·7 cm^3 N ($t = 21°$, $b = 749$ *mm*).
$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10·0%.
Gef. N 10·0%.

Anthrazen wurde aus den höheren Fraktionen in großer Menge gewonnen. Schmelzpunkt 213°.

0·2134 *g* Substanz gaben 0·7370 *g* CO_2, 0·1070 *g* H_2O.
$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94·3, H 5·6%.
Gef. C 94·2, H 5·6%.

Durch Oxydation der Substanz wurde Anthrachinon mit dem Schmelzpunkt 273° erhalten.

Aus Benzylalkohol allein wurde unter analogen Versuchsbedingungen nur ein harzartiger Körper erhalten[14], der noch näher untersucht wird.

Isopropylalkohol.

Es wurde in gleicher Weise gearbeitet, wie bei der Alkylierung des Benzols. Auf 400 cm^3 80%ige Schwefelsäure wurden 40 *g* Toluol und 25 *g* Isopropylalkohol angewendet. Gesamtausbeute an Alkylprodukten 70%. Man kann die Ausbeute durch Variation der Versuchsbedingungen noch erhöhen, doch sind dann die Mengen des Monoderivats weniger beträchtlich.

Zymol. Es wurden 35% ganz reines, bei 175° siedendes Zymol erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure resultierte Terephthalsäure und *p*-Toluylsäure neben geringen Mengen öliger Produkte. Die Säuren wurden durch Analyse und Esterbildung charakterisiert. An Terephthalsäure wurden 75%, an Toluylsäure 10% erhalten. Wenn man nicht, wie zur möglichst vollständigen Oxydation des Zymols, bei 100°, sondern nur bei 60° 6 Stunden lang oxydiert, so werden bei 117—120° siedendes *p*-Methylazetophenon und bei 135—138° siedender *p*-Azetobenzaldehyd erhalten. (Siedepunkte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe.)

p-Methylazetophenon. Angenehm riechendes Öl.

0·2784 *g* Substanz gaben 0·8230 *g* CO_2, 0·193 *g* H_2O.
$C_9H_{10}O$. Ber. C 80·6, H 7·8%.
Gef. C 80·7, H 7·8%.

Phenylhydrazon. Farblose Prismen, Schmelzpunkt 97°. Sehr leicht zersetzlich.

[13] Ber. D. ch. G. *5*, 1872, S. 684.

[14] Cannizzaro, Liebigs Ann. *92*, 1854, S. 114 Wegscheider, Monatsh. Che . *21*, 1900, S. 634, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *109*, 1900, S. 634.

0·3456 *g* Substanz gaben 23·5 cm^3 N ($t = 18°$, $b = 745$ *mm*).
$C_{15}H_{15}N_2$. Ber. N 12·6%.
Gef. N 12·9%.

Oxim[15]. Farblose, glänzende Kristalle, Schmelzpunkt 86 bis 87°.

0·2568 *g* Substanz gaben 12·7 cm^3 N ($t = 18°$, $b = 740$ *mm*).
$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9·4%.
Gef. N 9·1%.

p-Azetobenzaldehyd. Angenehm riechendes Öl.

0·3047 *g* Substanz gaben 0·8113 *g* CO_2, 0·0154 *g* H_2O.
$C_9H_8O_2$. Ber. C 73·0, H 5·4%.
Gef. C 72·6, H 5·5%.

Phenylhydrazon. Feine farblose Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 121°.

0·2037 *g* Substanz gaben 18·48 cm^3 N ($t = 20°$, $b = 735$ *mm*).
$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. N 17·3%.
Gef. N 16·9%.

Oxim. Kleine farblose Blättchen, Schmelzpunkt 177°.

0·2714 *g* Substanz gaben 22·9 cm^3 ($t = 20°$, $b = 735$ *mm*).
$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. N 15·7%.
Gef. N 15·6%.

Aus den höheren Fraktionen der Alkylierung konnten keine einheitlichen Substanzen abgeschieden werden. Die Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure ergab in der Hauptsache Hemimellithsäure, Schmelzpunkt 190°. Dimethylester, Schmelzpunkt 142°. Daneben wurden kleine Mengen Trimellithsäure, Schmelzpunkt 211°, erhalten.

Isobutylalkohol.

Die besten Ausbeuten wurden auch hier mit 80%iger Schwefelsäure bei 70° erzielt.

p-Tertiär-butyltoluol. Siedepunkt 185—190°. Zur Charakterisierung wurde das Dinitroderivat dargestellt. Schmelzpunkt 94—95° aus Alkohol. Die Substanz riecht schwach nach Moschus. Sie ist identisch mit dem von Bialobrzesky[16] aus *p*-Tertiär-butyltoluol erhaltenen Produkt.

0·1687 *g* Substanz gaben 20·8 cm^3 N ($t = 21°$, $b = 739$ *mm*).
$C_{11}H_{14}(NO_2)_2$. Ber. N 13·6%.
Gef. N 13·6%.

Die Untersuchung der höher butylierten Toluole ist noch nicht abgeschlossen.

Sekundärer Butylalkohol.

Die Ausbeute an Alkylprodukten war etwas geringer als beim Benzol.

---

[15] Widmann und Bladin, Ber. D. ch. G. *19*, 1836, S. 587.
[16] Ber. D. ch. G. *30*, 1897, S. 1773.

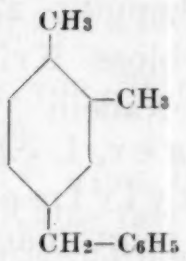
Sekundär-*p*-butyltoluol. Siedepunkt 200—205°. Bei der Oxydation wurde ausschließlich Terephthalsäure erhalten.

Alkylierung des *o*-Xylols.

Benzylalkohol.

Aus 200 *g* *o*-Xylol wurden 190 *g* Reaktionsprodukte erhalten.

m-Benzyl-*o*-xylol.



Die Fraktion 280—320° wurde mit Chromsäure-Schwefelsäure oxydiert. Es konnte so Trimellithsäure gewonnen werden. Schmelzpunkt 218° aus Alkohol.

0·2854 *g* Substanz verbr. 5·9 *cm*³ *n*/10 Lauge ($f = 0{\cdot}700$).

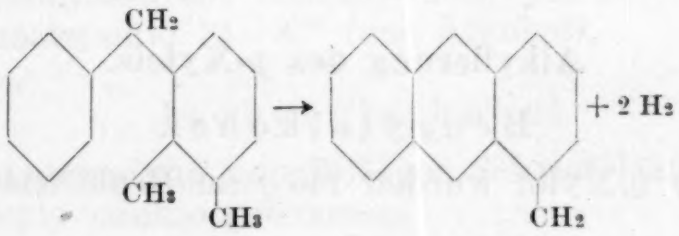
$C_9H_6O_6$. Mol.-Gew. Ber. 210.
Gef. 207.

α-Methylanthrazen. Aus den Fraktionen 380—460°, Schmelzpunkt 199°. Die Oxydation ergab Anthrachinonkarbonsäure, Schmelzpunkt 292°.

0·0023 *g* Substanz verbr. 1·70 *cm*³ *n*/10 Lauge ($f = 0{\cdot}700$).

$C_{15}H_8O_4$. Mol.-Gew. Ber. 252.
Gef. 253.

Das *α*-Methylanthrazen ist offenbar nach der Gleichung



aus dem *o*-Benzyl-*o*-xylol entstanden.

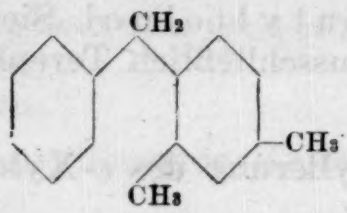
Alkylierung des *m*-Xylols.

Benzylalkohol.

Aus 200 *g* *m*-Xylol wurden 175 *g* an Kondensationsprodukten erhalten.

o-Benzyl-*m*-xylol[17]

[17] Zincke, Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 799, mittels Zinkstaubes.



ging zwischen 290—320° über. Es entstand in relativ geringer Menge, da die Hauptmenge in das Anthrazenderivat übergeht (siehe unten). Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde daraus *o*-Benzoylisophthalsäure[18] erhalten, Schmelzpunkt 279° (aus Toluol).

Säurechlorid, farblose Kristalle, Schmelzpunkt 165°.

Dimethylester, Nadeln vom Schmelzpunkt 117° (Zincke und Blatzberger, l. c.).

Nitrophenyl-*m*-xylylmethan. Mit Salpetersäure ($d = 1{\cdot}4$) bei 4—5° erhalten, zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 115°; schwachgelbe Nadeln.

0·1132 *g* Substanz gaben 5·72 cm^3 N ($t = 24°$, $b = 732$ *mm*).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5·7%.
Gef. N 5·5%.

β-Methylanthrazen wurde aus den Anteilen vom Siedepunkt 360—405° erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Sublimieren farblose, fluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 199°. Die durch Oxydation daraus erhaltene Anthrachinon-*β*-karbonsäure zeigte den Schmelzpunkt 284°.

0·066 *g* Substanz verbr. 3·8 cm^3 *n*/10 Lauge ($f = 0{\cdot}70$).

$C_{15}H_8O_4$. Mol.-Gew. Ber. 252.
Gef. 250.

Säurechlorid, Nadeln (aus Benzol), Schmelzpunkt 147°.

Äthylester, Nadeln, Schmelzpunkt 147°.

Alkylierung des *p*-Xylols.

Benzylalkohol.

Aus 200 *g* *p*-Xylol wurden 146 *g* an Reaktionsprodukten erhalten.

Phenyl-*p*-xylylmethan[19] ging zwischen 280—340° über. Zur Identifizierung wurde oxydiert. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Benzoylterephthalsäure lag bei 284°. Schmelzpunkt des Dimethylesters 99—100°[20].

β-Methylanthrazen wurde in reichlicher Menge erhalten.

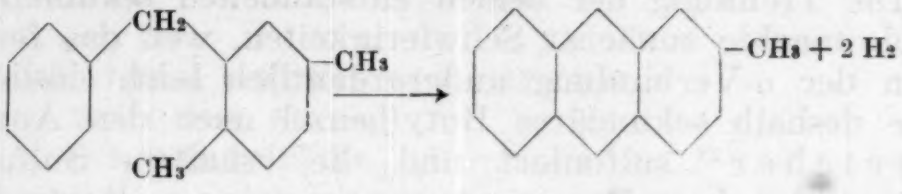
0·1432 *g* Substanz gaben 0·4919 *g* CO_2, 0·0779 *g* H_2O.

$C_{15}H_{12}$. Ber. C 93·7, H 6·3%.
Gef. C 93·6, H 6·2%.

---

[18] Zincke und Blatzberger, Ber. D. ch. G. *9*, 1876, S. 1762.
[19] Zincke, Ber. D. ch. G. *5*, 1872, S. 799, mittels Zinkstaubes.
[20] Weber, Jahrber. Chem. 1878, S. 402.

Das β-Methylanthrazen ist offenbar aus einem Teil des Phenylxylylmethans nach der Gleichung



entstanden.

Alkylierung des Phenols.

Benzylalkohol.

Bei der Verarbeitung von 300 *g* Phenol wurden 265 *g* Kondensationsprodukte erhalten.

p-Benzylphenol[21] ging in der Hauptmenge bei 308° über und erstarrte in der Kälte fast vollständig. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther Schmelzpunkt 83°.

0·2145 *g* Substanz gaben 0·6661 *g* CO_2, 0·1037 *g* H_2O.

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84·7, H 5·4%.
Gef. C 84·6, H 5·2%.

Nitroderivat, dargestellt nach Rennie[21], goldgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 74°.

0·1321 *g* Substanz gaben 7·2 cm^3 N ($t = 24°$, $b = 732$ *mm*).

$C_{13}H_{12}O_3N$. Ber. N 6·1%.
Gef. N 6·1%.

Die flüssig gebliebenen Anteile der Kondensationsprodukte wurden nach Rennie (l. c.) sulfuriert und das Bariumsalz der *p*-Benzylphenolsulfosäure und das Kaliumsalz der *o*-Benzylphenolsulfosäure dargestellt.

o-Benzylphenol. Das Dinitroderivat wurde aus dem *o*-benzylsulfosaurem Kalium über die Nitrosulfosäure gewonnen. Schmelzpunkt 81—82° (aus Alkohol).

Isobutylalkohol.

Unter Anwendung von 70%iger Schwefelsäure bei 80° wurden 80% Alkylprodukte gewonnen.

Tertiäres Butylphenol. Beim Fraktionieren erstarrte die Hauptmenge des Reaktionsproduktes. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurden Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

0·2341 *g* Substanz gaben 0·6850 *g* CO_2, 0·1986 *g* H_2O.

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80·0, H 9·3%.
Gef. C 79·8, H 9·5%.

Die Substanz ist mit dem von Liebmann[22] durch Chlorzinkkondensation erhaltenen Produkt identisch.

---

[21] Soc. *41*, 1882, S. 34, mittels Benzylchlorids und Zinks.
[22] Ber. D. ch. G. *14*, 1886, S. 1842.

Sekundärer Butylalkohol.

Die Trennung der beiden entstandenen sekundären Butylphenole machte zunächst Schwierigkeiten, weil das feste *p*-Derivat in der *o*-Verbindung außerordentlich leicht löslich ist. Es wurde deshalb sekundäres Butylbenzol nach den Angaben von Estreicher[23] sulfoniert und die erhaltene Sulfosäure mit Kali verschmolzen. Das so gewonnene reine *p*-Butylphenol erstarrte sofort nach dem Destillieren und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 53—54°. Nach dem Impfen mit diesem Präparate konnte auch aus dem Einwirkungsprodukt des sekundären Butylalkohols auf Phenol in der Kälte eine reichliche Menge des sekundären *p*-Butylphenols abgetrennt werden, doch blieb immerhin ein beträchtlicher Anteil in der *o*-Verbindung gelöst.

Zyklohexylalkohol.

Die Kondensation wird am besten mit 70%iger Schwefelsäure bei 80° ausgeführt.

p-Zyklohexylphenol scheidet sich bei der Wasserdampfdestillation in Form haarförmiger Kristalle aus. Ausbeute 50%. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol Schmelzpunkt 133°[24].

0·1835 *g* Substanz gaben 0·5477 *g* CO_2, 0·1542 *g* H_2O.

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81·8, H 9·0%.
Gef. C 81·4, H 9·4%.

Benzoylderivat, Schmelzpunkt 118·5° (aus Methylalkohol).

0·1253 *g* Substanz gaben 0·3722 *g* CO_2, 0·0828 *g* H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 81·4, H 7·1%.
Gef. C 81·0, H 7·4%.

Methyläther, mittels Dimethylsulfats dargestellt, Schmelzpunkt 59° (aus Alkohol).

0·4431 *g* Substanz gaben 0·6311 *g* AgJ.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. OCH_3 18·6%.
Gef. OCH_3 18·8%.

Methylzyklohexylalkohol.

Bei der Kondensation von 20 *g* Phenol und 24 *g* Hexanol mit 400 cm^3 80%iger Schwefelsäure bei 70° (5 Stunden) wurden durch Wasserdampfdestillation 25·5 *g* einer kristallisierten Substanz erhalten. Es muß sehr gut gerührt werden und die Badtemperatur darf 70° nicht überschreiten. Vor der Wasserdampfdestillation ist mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen.

---

[23] Ber. D. ch. G. *33*, 1900, S. 436.

[24] Kursanow, Liebigs Ann. *318*, 1901, S. 325, dargestellt über das Phenylzyklohexan.

p-Methylzyklohexylphenol. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig Schmelzpunkt 110—111°. Lange Nadeln.

0·1650 *g* Substanz gaben 0·5059 *g* CO_2, 0·1135 *g* H_2O.
$C_{13}H_{15}O$. Ber. C 83·9, H 7·5%.
Gef. C 83·6, H 7·7%.

Benzoylderivat, Schmelzpunkt 87° (aus Alkohol).

0·1136 *g* Substanz gaben 0·3382 *g* CO_2, 0·0731 *g* H_2O.
$C_{20}H_{22}O_2$. Ber. C 80·2, H 7·5%.
Gef. C 81·2, H 7·2%.

Methyläther, mittels Dimethylsulfats hergestellt, Schmelzpunkt 41° (aus Alkohol).

0·1791 *g* Substanz gaben 0·2076 *g* AgJ.
$C_{13}H_{20}O$. Ber. OCH_3 15·0%.
Gef. OCH_3 15·3%.

Bei der Oxydation wurde zur Einleitung der Reaktion etwas rohes Azeton zugesetzt und dann mit 5%iger Permanganatlösung erst in der Kälte digeriert und dann noch 3 Stunden gekocht. Die erhaltene Anissäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 183°.

Beim Versuche, das Methylzyklohexylphenol mit Silbersulfat zu dehydrieren, wurde Aufspaltung des Moleküls unter Bildung von Phenol und Tetrahydrotoluol (Siedepunkt 104°) beobachtet. Letzteres zeigte die charakteristische Farbenreaktion mit alkoholischer Schwefelsäure und gab die erwarteten Analysenzahlen.

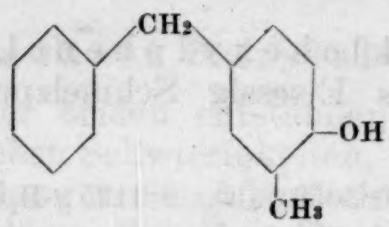
0·1712 *g* Substanz gaben 0·5467 *g* CO_2, 0·1883 *g* H_2O.
C_7H_{12}. Ber. C 87·5, H 12·5%.
Gef. C 87·1, H 12·3%.

Auch durch verdünnte Schwefelsäure tritt Aufspaltung des Methylzyklohexylphenols (und ebenso des Zyklohexylphenols) ein. 5 *g* wurden mit 70%iger Schwefelsäure 5 Stunden bei 70° gerührt. 0·8 *g* unveränderte Substanz wurden zurückgewonnen, 2·2 *g* gingen beim Destillieren zwischen 120—220° über und erwiesen sich im wesentlichen als Phenol. 0·8 *g* wurden als Harz isoliert. Die Schwefelsäure zeigte intensive himbeerrote Färbung, was auf die Anwesenheit von Dihydrotoluol hinweist.

Alkylierung des *o*-Kresols.

Benzylalkohol.

Aus den Anteilen, die zwischen 300—360° übergegangen waren, konnte durch Ausfrieren Benzyl-*o*-kresol



erhalten werden. Nach dem Vermischen dieser Fraktion mit Petroläther wurden noch weitere Mengen davon erhalten. Die Substanz wurde aus Petroläther umkristallisiert, indem die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung bei — 20° ausgefroren wurde. Lange, farblose Spieße, Schmelzpunkt 35°.

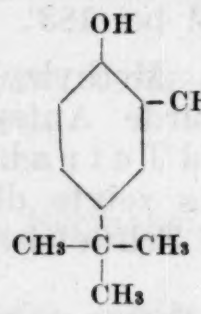
Oxalsäureester. Aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 109°.

0·1012 *g* Substanz gaben 0·4574 *g* CO_2, 0·0489 *g* H_2O.
$C_{30}H_{26}O_4$. Ber. C 79·6, H 5·7%.
Gef. C 80·0, H 5·4%.

Benzoylderivat. Schmelzpunkt 115° (aus Alkohol), weiße Nadeln.

Isobutylalkohol.

Aus der bei 230—240° übergehenden Hauptfraktion wurde tertiäres *p*-Butyl-*o*-kresol vom Siedepunkt 235—237° abgetrennt[25].



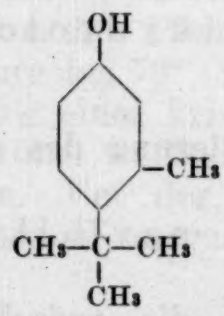
0·2012 *g* Substanz gaben 0·5902 *g* CO_2, 0·1834 *g* H_2O.
$C_{11}H_{17}O$. Ber. C 80·4, H 9·8%.
Gef. C 80·0, H 10·2%.

Nitroderivat, Schmelzpunkt 85—86° (aus Alkohol).

Alkylierung des *m*-Kresols.

Isobutylalkohol.

Das in analoger Weise erhaltene tertiäre Butyl-*m*-kresol



[25] Baur, Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 1614; mittels Chlorzinks.

ging zwischen 230—240° über und gab ebenso wie das von Baur (l. c.) mittels Chlorzinks erhaltene Produkt nur ein öliges Nitroderivat.

Isopropylalkohol.

Neben höher siedenden Bestandteilen wurde in der Hauptmenge eine bei 210—260° siedende Fraktion erhalten, die nach einigen Tagen erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 114° erhalten; der Siedepunkt lag jetzt bei 238°.

0·2086 *g* Substanz gaben 0·5921 *g* CO_2, 0·1738 *g* H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80·0, H 9·3%.
Gef. C 79·7, H 9·6%.

Die Substanz ist als 3-Methyl-4-isopropylphenol anzusprechen und offenbar mit dem von Mazzara[26] nach der Friedel-Craftsschen Synthese in flüssiger Form erhaltenen Produkt identisch.

Nitrosoderivat, aus Benzol und Chloroform, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 165—167° (unter Zersetzung).

Methyläther, Siedepunkt 215—220°.

0·4831 *g* Substanz gaben 0·7001 *g* AgJ.
$C_{11}H_{16}O$. Ber. OCH_3 18·9%.
Gef. OCH_3 19·1%.

p-Kresol ließ sich nicht alkylieren.

Alkylierung des Resorzins.

Isopropylalkohol.

Mit 70%iger Schwefelsäure bei 80° wurden etwa 50% Reaktionsprodukte erhalten. Die Wasserdampfdestillation lieferte ein unlösliches Öl, das in der Kälte kristallinisch erstarrte. Das wässerige Filtrat wurde ausgeäthert und der Rückstand fraktioniert.

Isopropylresorzin. Die Hauptfraktion (265—285°) erstarrte in der Kälte. Nach dem Waschen mit Petroläther und Sublimieren im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (120—125° Badtemperatur) wurde aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 105°.

Die Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach 1,3-Dioxy-4-isopropylbenzol. Sie ließ sich weder verätherm noch benzoylieren. Eisenchlorid gab schwache Grünfärbung.

0·1676 *g* Substanz gaben 0·4390 *g* CO_2, 0·1249 *g* H_2O.
$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71·0, H 8·0%.
Gef. C 71·4, H 8·3%.

[26] Gazz. chim. *12*, 1882, S. 505.

Diisopropylresorzin. Der bei der Wasserdampfdestillation erhaltene wasserunlösliche Bestandteil wurde nach dem Waschen mit Petroläther aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Kleine Rhomben vom Schmelzpunkt 162°. Die reine Substanz ist in Lauge farblos löslich und gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

0·1317 *g* Substanz gaben 0·3563 *g* CO_2, 0·1127 *g* H_2O.
$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74·2, H 9·3%.
Gef. C 73·8, H 9·6%.

Die Substanz ist als 1,3-Dioxy-4,6-diisopropylbenzol anzusehen. Sie konnte ebenfalls nicht veräthert oder benzoyliert werden. Die Menge des Diproduktes überwog stets diejenige des Monoderivates.

Bei der Isopropylierung des Monomethyläthers des Resorzins wurde ein Öl erhalten, das durch Schütteln mit 10%iger Kalilauge in einen löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt werden konnte.

Monomethyläther des Diisopropylresorzins. Der in Kalilauge unlösliche Anteil kristallisierte aus Alkohol in atlasglänzenden verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 123°.

0·2668 *g* Substanz gaben 0·3296 AgJ.
$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. OCH_3 15·9%.
Gef. OCH_3 16·3%.

Die Isopropylierung des Dimethyläthers des Resorzins lieferte in der Hauptmenge einen in Lauge unlöslichen Anteil, der durch wiederholtes Ausfrieren und Destillieren (250 bis 270°) Kristalle lieferte, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 41° bildeten und sich als Dimethyläther des Diisopropylresorzins erwiesen.

0·1012 *g* Substanz gaben 0·2146 *g* AgJ.
$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. OCH_3 27·9%.
Gef. OCH_3 28·0%.

Das flüssige Produkt vom Siedepunkt 245—250° erwies sich als Dimethyläther des Monoisopropylresorzins.

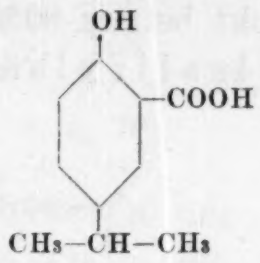
0·1675 *g* Substanz gaben 0·4349 *g* AgJ.
$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. OCH_3 34·4%.
Gef. OCH_3 34·3%.

Alkylierung der Salizylsäure.

Isopropylalkohol.

Zu 4 *l* 80%iger Schwefelsäure wurden innerhalb 5 Stunden bei 75° Badtemperatur 150 *g* fein gepulverte Salizylsäure eingetragen und in der gleichen Zeit 150 *g* Isopropylalkohol zutropfen

gelassen. Durch Absaugen und Waschen mit Wasser wurden 90 *g* *p*-Isopropylsalizylsäure



erhalten, die mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig und etwas Wasser unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkristallisiert wurde. Harte, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 116°[27]. Die Reinigung der Substanz gelingt auch gut durch Vakuumsublimation (Wasserstrahlpumpe, 135° Badtemperatur). Die Isopropylsalizylsäure gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid ultramarinblaue Färbung.

0·3982 Substanz verbr. 15·25 cm^3 *n*/10 Lauge ($f = 0{\cdot}1453$).
$C_{10}H_{12}O_3$. Mol.-Gew. Ber. 180.
Gef. 178·6.

Azetylisopropylsalizylsäure, dargestellt durch Erhitzen von 3 *g* Isopropylsalizylsäure mit 4·5 *g* Essigsäureanhydrid während 2 Stunden auf 150°. Öl, das erst nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt. Nach dem Waschen mit kaltem Petroläther und Umkristallisieren aus diesem, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 63·5°.

0·1784 *g* Substanz gaben 0·4292 *g* CO_2, 0·1014 *g* H_2O.
$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 65·3, H 6·6%.
Gef. C 65·6, H 6·6%.

Isopropylsalizylsäurephenylester. 7 *g* Isopropylsalizylsäure wurden mit 4 *g* Phenol bei 120° zusammengeschmolzen und während der allmählichen Eintragung von 2 *g* Phosphoroxychlorid auf 150° erwärmt und bei dieser Temperatur 3—4 Stunden belassen. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Verreiben mit Petroläther und längerem Stehen zu einem festen Kuchen, der mit Sodalösung und dann mit Petroläther gewaschen wurde. Körnige Kristalle vom Schmelzpunkte 43°. Es konnte kein geeignetes Kristallisationsmittel gefunden werden.

0·1517 *g* Substanz gaben 0·4170 *g* CO_2, 0·0879 H_2O.
$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75·0, H 6·3%.
Gef. C 75·0, H 6·5%.

Der Isopropylsalizylsäuremethylester wurde nur in öliger Form erhalten.

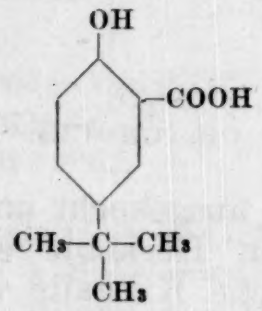
---

[27] Paterno und Mazzara, Gazz. chim. *8*, 1878, S. 389; nach der Kolbeschen Synthese.

Isobutylalkohol.

Die Alkylierung wurde bei 70° durchgeführt. Die Ausbeute an rohem Reaktionsprodukt betrug 80%.

Tertiäre Butylsalizylsäure[28],



durch Auskochen des Rohproduktes mit sehr viel Wasser gewonnen, kristallisiert in der Kälte in feinen langen Nadeln, aus verdünntem Eisessig in langen Spießen vom Schmelzpunkt 151°. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensive Blaufärbung.

0·4399 *g* Substanz verbr. 16·81 *cm*³ *n*/10 Lauge ($f = 1·453$).
$C_{11}H_{14}O_3$. Mol.-Gew. Ber. 194.
Gef. 193·5.

Methylester, Schmelzpunkt 54°[28].

0·1265 *g* Substanz gaben 0·1168 *g* AgJ.
$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. OCH_3 14·9%.
Gef. OCH_3 15·4%.

Phenylester, Schmelzpunkt 68° (aus Methylalkohol[28]). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion.

0·1170 *g* Substanz gaben 0·3151 *g* CO_2, 0·0637 *g* H_2O.
$C_{17}H_{18}O_3$. Ber. C 75·5, H 6·7%.
Gef. C 75·2, H 6·1%.

Das Azetylderivat wurde in gleicher Weise wie das Isopropylaspirin dargestellt und bildet aus Petroläther Blättchen vom Schmelzpunkt 128°.

0·0776 *g* Substanz gaben 0·1888 CO_2, 0·0466 *g* H_2O.
$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66·1, H 6·8%.
Gef. C 66·4, H 6·7%.

Mit Trimethylkarbinol wurden die gleichen Resultate erhalten.

Alkylierung von *o*-Nitrotoluol.

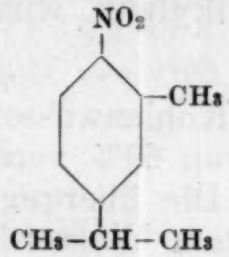
Isopropylalkohol.

Die Alkylierung wurde mit 85%iger Schwefelsäure bei 80° durchgeführt. Die Ausbeute an Alkylprodukten betrug etwa 80%.

---

[28] Dobrzycki, J. prakt. Chem. (2) *36*, 1887, S. 392; nach der Kolbeschen Synthese.

Isopropyl-*o*-nitrotoluol, Siedepunkt 230—240°.



0·3125 *g* Substanz gaben 0·7755 *g* CO_2, 0·2260 *g* H_2O
0·1342 *g* „ „ 9·8 *cm*³ N ($t = 24°$, $b = 731$ *mm*).
$C_9H_{15}NO_2$. Ber. C 66·1, H 8·2, N 8·0%.
Gef. C 66·1, H 8·1, N 8·0%.

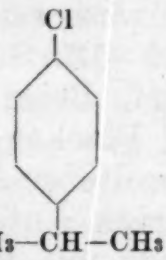
Versuche zur Reduktion des Nitrokörpers mißlangen.

Alkylierung des Chlorbenzols.

Isopropylalkohol.

Aus 115 *g* Chlorbenzol wurden mittels 80%iger Schwefelsäure bei 70° 112 *g* Reaktionsprodukte erhalten.

p-Chlorkumol, Siedepunkt 190—195°[29].



Die Oxydation mit Salpetersäure ($d = 1·2$) führte zu *p*-Chlorbenzoesäure. Aus Alkohol und wenig Äther Blättchen vom Schmelzpunkt 243°.

0·1872 *g* Substanz verbr. 12 *cm*³ *n*/10 Lauge ($f = 0·978$).
$C_7H_5O_2Cl$. Mol.-Gew. Ber. 156·5.
Gef. 160.

Alkylierung des Naphthalins.

Isopropylalkohol.

Zu einem Gemenge von 500 *cm*³ 80%iger Schwefelsäure und 60 *g* Naphthalin wurden unter lebhaftem Rühren im Verlaufe von 2½ Stunden 45 *g* Isopropylalkohol bei 80° Badtemperatur zutropfen gelassen und dann noch eine weitere halbe Stunde bei der gleichen Temperatur gerührt.

Es stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen das Naphthalin bzw. die Alkylnaphthaline zum größten Teil sulfuriert werden. Bei späteren Versuchen wurde deshalb öfter von reiner α-Naphthalinsulfosäure ausgegangen und hiebei dieselben Resul-

[29] Genoresse, Bull. (3) *9*, 1893, S. 223; durch Chlorieren von Kumol.

tate erhalten. Wie die Verhältnissen sich ändern, wenn man die Naphthalin-β-sulfosäure alkyliert, wird weiter unten beschrieben werden.

Zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe wurde die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 60% verdünnt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die übergegangenen Öle wurden dann nochmals mit ungespanntem Wasserdampf behandelt, wobei die Hauptmenge des unveränderten Naphthalins abgeblasen wurde. Die zurückgebliebenen Öle wurden unter Anwendung eines Aufsatzes viermal im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert, dadurch der Rest des Naphthalins entfernt und eine ziemlich weitgehende Zerlegung des Produktes in Einzelbestandteile erreicht. Insgesamt wurden 1046 g Öl gewonnen. Die Fraktionen 144—149° (265 g) erwiesen sich als Monoisopropylnaphthaline, die Fraktionen zwischen 166—180° (407 g) als Diisopropylnaphthaline, die zwischen 188—201° (146 g) als Triisopropylnaphthaline, aus den höchsten Fraktionen wurde ein festes Tetraisopropylnaphthalin erhalten.

Zur Identifizierung wurden die verschiedensten Oxydationsmittel benutzt, von denen aber nur 5%ige Salpetersäure zum Ziele führte[30]. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Überschuß an Salpetersäure 110—130 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und dann heiß filtriert. Beim Erkalten fielen die entstandenen Säuren in gelblichen Flocken aus. Durch Eindampfen des Filtrates konnte noch ein weiterer Anteil gewonnen werden. Ausbeute 3—4%. Der schmierige Anteil, von dem in der Hitze abfiltriert worden war, wurde mit überhitztem Wasserdampf von geringen Mengen Öl befreit, der Rückstand in Lauge gelöst und mit Salzsäure die zuerst ausfallenden, dunkel gefärbten, nitrierten Säuren entfernt. Dann wurden die hellen, nicht nitrierten Säuren gefällt. Ausbeute 10—20%, Gesamtausbeute demnach höchstens 24%. Bei den höher siedenden Fraktionen noch wesentlich geringer.

Aus der ersten Fraktion des Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedepunkt 144—149° (im Vakuum der Wasserstrahlpumpe) wurde bei der Oxydation ein Gemenge von α- und β-Naphthoesäure erhalten, das in bekannter Weise durch fraktionierte Kristallisation der Kalziumsalze getrennt wurde. Es wurden aus der Fraktion 144—147° 75% β-Naphthoesäure, aus der Fraktion 147 bis 149° 90% β-Naphthoesäure gewonnen. Von der α-Naphthoesäure dementsprechend 25% bzw. weniger als 10%. Zur Reingewinnung der Isopropylnaphthaline wurden sie in die α-Sulfosäuren verwandelt, indem je 10 g Kohlenwasserstoff mit 20 g 96%iger Schwefelsäure unter starkem Rühren eine halbe Stunde auf 40 bis 45° erwärmt wurde. Hiebei entstand ein weißer Kristallbrei, der durch Zufügen von etwas warmem Wasser gelöst wurde.

[30] Siehe auch Roux, Ann. chim. (6) *12*, 1887, S. 315.

Beim Erkalten schieden sich die Sulfosäuren in farblosen Nadeln ab. Durch Waschen mit Benzol oder Äther wurde die 4-Isopropylnaphthalin-1-sulfosäure extrahiert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verblieb sie in Form glänzender Blättchen.

Kaliumsalz.

0·5216 *g* Substanz gaben 0·1568 *g* K_2SO_4.
$C_{13}H_{13}SO_4K$. Ber. K 13·5%.
Gef. K 13·5%.

Anilinsalz, durch Lösen von 2·35 *g* Sulfosäure in 1 *g* reinem Anilin und Versetzen mit 10 cm^3 Wasser erhalten, bildet silberglänzende Blättchen. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser Schmelzpunkt 190° unter Zersetzung.

4-Isopropyl-1-naphthol. 5 *g* Sulfosäure wurden mit 15 *g* Kaliumhydroxyd und ½ cm^3 Wasser bei 240—255° verschmolzen. Das entstandene Naphthol destillierte bei 304—309°. Nach dem Umkristallisieren aus Hexahydrotoluol bildet es lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 72°.

Bis-4-isopropylnaphthalinindigo wurde durch Oxydation des Naphthols mit Eisenchlorid gewonnen. Die schwarzblaue Substanz löst sich in Chloroform mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit dunkelgrüner Farbe auf, die später in Dunkelrot übergeht[31].

Bei der Diazotierung wurde ein gelbroter, alkaliunlöslicher Farbstoff erhalten. Diese Reaktionen stimmen mit der Annahme einer *p*-ständigen Alkylgruppe überein.

α-Isopropylnaphthalin. Bei der Untersuchung über die Abspaltbarkeit der Sulfogruppen aus Naphthalinderivaten haben wir die Beobachtung gemacht, daß sowohl die α-, als auch die β-Naphthalinsulfosäure mit Natriumamalgam oder Aluminiumgrieß in alkalischer Lösung gespalten werden können. Ebenso verhalten sich die alkylierten Naphthalin-α-sulfosäuren, während die β-Sulfosäuren unter diesen Umständen beständig sind. Es wurde daher aus der 4-Isopropylnaphthalin-1-sulfosäure durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser der Kohlenwasserstoff abgeschieden. Das α-Isopropylnaphthalin siedet im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 144—147°. Es bildet ein farbloses Öl.

0·2200 *g* Substanz gaben 0·7370 *g* CO_2, 0·1700 *g* H_2O.
$C_{13}H_{14}$. Ber. C 91·7, H 8·3%.
Gef. C 91·6, H 8·7%.

β-Isopropylnaphthalin[32], farbloses Öl.

β-Isopropylnaphthalin-α-sulfosäure. Nach dem wie oben beschriebenen Abtrennen ihres Isomeren erhalten

[31] Alberti, Liebigs Ann. *450*, 1926, S. 304.
[32] Roux, l. c., nach Friedel-Crafts.

und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 137°. Farblose Nadeln.

Kaliumsalz, perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

0·3461 *g* Substanz gaben 0·1034 *g* K_2SO_4
0·2486 *g* „ „ 0·0752 *g* K_2SO.
$C_{13}H_{13}SO_3K$. Ber. K 13·5%.
Gef. K 13·4, 13·6%.

Anilinsalz. Wie das Derivat der isomeren Säure dargestellt. Zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 209—210° unter Zersetzung.

Sulfochlorid. 5 *g* Kaliumsalz wurden mit 5 *g* Phosphorpentachlorid bis zum Schmelzen geschüttelt und nach halbstündigem Stehen auf dem Wasserbad in kaltes Wasser gegossen. Nadeln vom Schmelzpunkt 61° (aus Alkohol).

Sulfamid. 3 *g* Sulfochlorid wurden in überschüssigem wässerigem Ammoniak eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Blättchen vom Schmelzpunkt 140° (aus Benzol).

0·3762 *g* Substanz gaben 18·1 cm^3 N ($t = 20°$, $b = 754$ *mm*).
$C_{13}H_{13}SO_2NH_2$. Ber. N 5·6%.
Gef. N 5·6%.

2-Isopropyl-1-naphthol. Durch Verschmelzen des Kaliumsalzes bei 160° erhalten. Das Naphthol ging bei 30 *mm* Druck zwischen 207—209° über. Das hellgelbe, glasig erstarrte Destillat wurde durch Verreiben mit Hexahydrotoluol rasch kristallinisch. Blättchen vom Schmelzpunkt 65—66° (aus Ligroin). 40 *g* Kaliumsalz ergaben 14 *g*. An der Luft färbt sich das Naphthol rasch rotbraun. Eisenchlorid gibt Violettfärbung (Flocken, in Äther mit rotvioletter Farbe löslich).

0·0985 *g* Substanz gaben 0·3010 *g* CO_2, 0·0681 *g* H_2O.
$C_{13}H_{14}O$. Ber. C 83·9, H 7·5%.
Gef. C 83·3, H 7·7%.

Benzoylderivat. Durch Lösen von 2 *g* Naphthol in 15 *g* Pyridin und Schütteln unter Kühlung mit 2 *g* Benzoylchlorid. Kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 121° aus Ligroin, feine weiße Nadeln aus Alkohol.

0·2608 *g* Substanz gaben 0·7895 *g* CO_2, 0·1312 *g* H_2O.
$C_{20}H_{17}O_2$. Ber. C 83·0, H 5·9%.
Gef. C 82·6, H 5·6%.

Bis-2-isopropylnaphthalinlignon. Durch Oxydation in alkoholischer Lösung mit gesättigter Eisenchloridlösung. Dunkelroter Farbstoff, in Äther mit rotvioletter und in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Durch Diazotierung des Naphthols wurde ein in Alkali lös-

licher, bordeauxroter Farbstoff erhalten, was nach Weißgeber und Kruber[33] für *o*-Substitution spricht.

2-Isopropyl-1-naphtholmethyläther. Mit Dimethylsulfat erhalten. Siedepunkt 217—222° bei 50—55 *mm*. Der Äther wurde mit 5%iger Salpetersäure eine Woche lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die von stickstoffhaltigen Verunreinigungen befreite Säure zeigte nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 186—187° der 1,2-Oxynaphthoesäure. Daneben wurde auch die Äthersäure vom Schmelzpunkt 127°[34] erhalten.

2-Isopropylnaphthalin-1-karbonsäure. 10 *g* isopropylnaphthalinsulfosaures Kalium wurden mit der gleichen Menge Zyankalium fein verrieben und in einem lebhaften Kohlendioxydstrom destilliert. Das Nitril ging als farblose Flüssigkeit über. Es erwies sich als sehr schwer verseifbar. Die nach 60stündigem Kochen mit 40%iger alkoholischer Lauge erhaltene Säure wurde, nach dem Entfernen des unverseiften Nitrils durch Ausschütteln mit Äther, mittels Salzsäure abgeschieden und in Äther aufgenommen. Farblose, harte Prismen vom Schmelzpunkt 146°.

1,6-Diisopropylnaphthalin wurde aus den Fraktionen 164—176° (Vakuum der Wasserstrahlpumpe) durch Ausfrieren und fraktioniertes Destillieren erhalten. Seidenglänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 52°.

0·2920 *g* Substanz gaben 0·9685 *g* CO_2, 0·2475 *g* H_2O.

$C_{16}H_{20}$. Ber. C 90·5, H 9.5%.
Gef. C 90·5, H 9·5%.

Über die Darstellung dieser Substanz aus einer Sulfosäure siehe weiter unten.

Bei der Oxydation von 30 *g* Kohlenwasserstoff mit 2050 cm^3 5%iger Salpetersäure wurden nach 144stündigem Kochen Karbonsäuren erhalten, die mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert wurden.

1,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester. Nach oftmaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol, Methylalkohol und Benzol erreichte der Ester den konstanten Schmelzpunkt 98—98·5°.

3·092 *mg* Substanz gaben 5·833 *mg* AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 25·4%.
Gef. OCH_3 24·9%.

1- (oder 6-) Isopropylnaphthalin-6- (oder 1-) karbonsäuremethylester wurde aus dem schmierigen Anteil von der Reinigung der Dikarbonsäure durch Veresterung erhalten. Siedepunkt 323—327°. Der Ester erstarrte erst nach wochenlangem Stehen in der Kälte. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet er große durchsichtige Kristalle.

---

[33] Ber. D. ch. G. *52*, 1919, S. 350.

[34] Hübner, Monatsh. Chem. *15*, 1894, S. 735, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *103*, 1894, S. 735.

2·299 *mg* Substanz gaben 2·637 *mg* AgJ.

$C_{15}H_{15}O_2$. Ber. OCH_3 14·2%.
Gef. OCH_3 15·2%.

2,6- und 2,7-Diisopropylnaphthalin wurden in der Fraktion 176—178° (Wasserstrahlpumpe) aufgefunden. 120 *g* dieser Fraktion wurden mit 8200 cm^3 5%iger Salpetersäure 150 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus dem schmierigen, unlöslichen Anteil wurden 14 *g* und aus dem Filtrat 6 *g* Karbonsäuren erhalten. Die aus letzterem Anteil erhaltenen Methylester konnten durch fraktionierte Kristallisation in einen in Alkohol schwer löslichen Anteil, schöne Täfelchen vom Schmelzpunkt 187° (aus Benzol), und in einen leicht löslichen Anteil getrennt werden, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol lange Nadeln vom Schmelzpunkt 128 bis 131° bildete. Im ersteren Falle handelte es sich offenbar um den 2,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester[35], im zweiten um den 2,7-Dikarbonsäuredimethylester[35]. Letztere Substanz lieferte bei der Methoxylbestimmung annähernd die erwarteten Werte.

3·299 *mg* Substanz gaben 6·004 *mg* AgJ
3·206 *mg* „ „ 5·993 *mg* AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 25·4%.
Gef. OCH_3 24·7, 24·7%.

Die Ester aus dem schmierigen Anteil der Karbonsäuren gingen zwischen 326—333° über. Beim Ausfrieren konnte wieder 2, 6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester gewonnen werden.

Bei der Veresterung der Säuren aus den Fraktionen 150 bis 174° (Wasserstrahlpumpe) wurde neben flüssigen Produkten auch ein fester Isopropylmonokarbonsäuremethylester isoliert, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol perlmutterglänzende Blättchen mit blaugrüner Fluoreszenz vom Schmelzpunkt 73—74° bildete.

2·812 *mg* Substanz gaben 2·999 *mg* AgJ.

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. OCH_3 14·2%.
Gef. OCH_3 14·1%.

Bei der Veresterung der Säuren aus den Fraktionen von 170—188° wurden die bereits erwähnten Dimethylester vom Schmelzpunkt 128—131° und 187°, daneben aber auch flüssige Ester erhalten.

Triisopropylnaphthalin. Bei der Oxydation der Fraktion 188—201° (Wasserstrahlpumpe) und Veresterung der gewonnenen Karbonsäuren wurden zwei feste Isopropylnaphthalindikarbonsäuredimethylester gewonnen. Der in Alkohol schwer lösliche Ester bildete derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 192°.

---

[35] Kaufler und Thien, Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 3259.

2·320 *mg* Substanz gaben 3·841 *mg* AgJ
2·635 *mg* „ „ 4·08 *mg* AgJ.

$C_{17}H_{17}O_4$. Ber. OCH_3 21·7%.
Gef. OCH_3 21·8, 20·6%.

Der in Alkohol leichter lösliche Ester wurde in langen Prismen vom Schmelzpunkt 132—134° erhalten.

3·012 *mg* Substanz gaben 5·008 *mg* AgJ.

$C_{17}H_{18}O_4$. Ber. OCH_3 21·7%.
Gef. OCH_3 22·0%.

Die bei der Veresterung erhaltenen flüssigen Produkte wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert destilliert und erwiesen sich als ein Gemisch von Diisopropylnaphthalinkarbonsäuremethylestern. Siedepunkt 200—240°.

0·1345 *g* der Fraktion von 206—215° gaben 0·1095 *g* AgJ.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. OCH_3 11·5%.
Gef. OCH_3 11·5%.

Aus diesem Gemisch ließ sich ein Ester isolieren, der konstant bei 206° (Vakuum der Wasserstrahlpumpe) überging.

0·0848 *g* Substanz gaben 0·075 *g* AgJ.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. OCH_3 11·5%.
Gef. OCH_3 11·7%.

Durch Verseifen dieser Ester mit alkoholischer Lauge wurden Karbonsäuren gewonnen, die über 300° schmolzen und nach Abspaltung der Karboxylgruppe flüssigbleibende Diisopropylnaphthaline ergaben.

Tetraisopropylnaphthalin. Bei der Isopropylierung des Naphthalins wurde stets ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 127° erhalten, der unter den folgenden Versuchsbedingungen in größerer Menge entsteht.

300 *g* Naphthalin werden mit 600 *g* konzentrierter Schwefelsäure bei 80° sulfoniert und sodann bei 120° 300 *g* Isopropylalkohol innerhalb zehn Stunden unter Rühren zutropfen gelassen. Nach dem Abtrennen der Schwefelsäure wird das Reaktionsprodukt in der sechsfachen Menge Wasser gelöst. Nach einigen Tagen wird der in feinen Kristallen abgeschiedene Kohlenwasserstoff abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol, dann aus Azeton umkristallisiert. Ausbeute an reinem Produkt 20 *g*.

0·2730 *g* Substanz gaben 0·8910 *g* CO_2, 0·2635 *g* H_2O.

$C_{22}H_{32}$. Ber. C 89·0, H 10·8%.
Gef. C 89·1, H 10·9%.

Diisopropylnaphthalindikarbonsäure. 20 *g* Tetraisopropylnaphthalin wurden mit 150 cm^3 Salpetersäure (d = 1·3) und 1200 cm^3 Wasser nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Brom eine Woche unter Rückflußkühlung gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Sodalösung aufgenommen, harzige

Verunreinigungen durch Ausäthern entfernt, die Säuren mit Salzsäure abgeschieden, über die Kalksalze gereinigt und so schließlich eine schwach gelbliche Substanz gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erst über 300° schmolz.

0·0758 *g* Substanz verbr. 4·3 *cm*³ *n*/10 NaOH ($f = 1$)
0·1086 *g* „ gaben 0·2866 *g* CO_2, 0·0643 *g* H_2O.
$C_{18}H_{20}O_4$. Mol.-Gew. Ber. 300.
Gef. 301.
Ber. C 72·0, H 6·7%.
Gef. C 72·0, G 6·6%.

Nitroderivat. 5 *g* des Tetraisopropylnaphthalins wurden mit 20 *cm*³ Salpetersäure ($d = 1{\cdot}3$) und 20 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure bei 40° digeriert. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 201° (aus Eisessig).

0·2770 *g* Substanz gaben N 10·7 *cm*³ ($t = 21°$, $b = 750$ *mm*).
$C_{22}H_{31}O_2N$. Ber. N 4·1%.
Gef. N 4·4%.

Aus den bei der Gewinnung des Tetraisopropylnaphthalins verbleibenden alkylierten Sulfosäuren konnten gut kristallisierte Natrium- und Kupfersalze dargestellt werden, die sich als Derivate von Tri- und Tetraisopropylnaphthalin-β-sulfosäure erwiesen. Zu deren Trennung wurde daher die Alkylierung von β-Naphthalinsulfosäure studiert.

1,6-Diisopropylnaphthalin-3- (oder 7-) sulfosäure. Je 100 *g* reine β-Naphthalinsulfosäure wurden auf 120° erhitzt und unter Rühren ein Gemisch von 180 *g* Isopropylalkohol und 130 *g* konzentrierter Schwefelsäure innerhalb zwölf Stunden zutropfen gelassen. Nach dem Lösen der Reaktionsprodukte in der sechsfachen Menge Wasser wurde mit Kalilauge (1 : 3) neutralisiert. Nach längerem Stehen wurden die abgeschiedenen Kristalle durch Filtration gewonnen, von anhaftendem Tetraisopropylnaphthalin durch Wasserdampfdestillation getrennt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Flache Nadeln oder Blättchen. Die Ausbeute an reinem Kaliumsalz betrug 17% des Alkylierungsgemisches.

0·2008 *g* Substanz verloren bei 110° 0·0098 *g* H_2O
0·2635 *g* „ gaben 0·0645 *g* K_2SO_4.
$C_{16}H_{16}SO_3K.H_2O$. Ber. H_2O 5·2%.
Gef. H_2O 4·9%.
Ber. K 11·3%.
Gef. K 11·2%.

Durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure (3 : 1) wurde die freie Sulfosäure abgeschieden und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Sie läßt sich auch durch heißes Benzol reinigen. Ihre Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich. Dargestellt wurden das Ammonium-, Natrium-, Kalium-,

Barium-, Kalzium-, Magnesium-, Eisen-, Anilin- und *o*-Toluidinsalz. Das letztere wurde, aus Wasser fraktioniert, kristallisiert. Alle Fraktionen erwiesen sich als einheitlich. Lange, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 215—216°.

0·4647 *g* Substanz verbr. 10·9 *cm*³ *n*/10 NaOH, ($f = 1·1497$)[36].
$C_{16}H_{19}SO_3.C_7H_7NH_2$. Mol.-Gew. Ber. 399.
Gef. 400.

Sulfochlorid, Schmelzpunkt 71° (aus Methylalkohol).

0·3462 *g* Substanz gaben 0·1543 *g* AgCl.
$C_{16}H_{19}SO_2Cl$. Ber. Cl 11·4%.
Gef. Cl 11·0%.

Sulfamid. Kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 179—180° (aus Benzol).

0·2904 *g* Substanz gaben 12·4 *cm*³ N ($t = 20°$, $b = 754$ *mm*).
$C_{16}H_{19}SO_2NH_2$. Ber. N 4·8%.
Gef. N 4·9%.

Hydrazid. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 130 bis 132° unter Zersetzung.

Methylester, Schmelzpunkt 77° (aus Ligroin).

0·1972 *g* Substanz gaben 0·1528 *g* $BaSO_4$.
$C_{16}H_{19}SO_3CH_3$. Ber. S 10·4%.
Gef. S 10·6%.

1,6-Diisopropyl-β-naphthol. Durch Kalischmelze bei 310—320° erhalten. Siedepunkt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe 224—230°. Die zunächst glasig erstarrte Masse wurde durch Verreiben mit Hexahydrotoluol kristallinisch. In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 90°. Eisenchlorid gab keine Färbung.

Methyläther. Große, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 59° (aus Methylalkohol).

0·2018 *g* Substanz gaben 0·6208 *g* CO_2, 0·1640 *g* H_2O.
$C_{17}H_{22}O$. Ber. C 84·3, H 9·1%.
Gef. C 83·9, H 9·1%.

Es stellte sich heraus, daß hier sowie in einzelnen anderen Fällen in der Naphthalinreihe, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ein Teil der Alkylgruppe abgespalten wird. Dies wurde dadurch nachgewiesen, daß das bei der Methoxylbestimmung erhaltene Jodsilber-Silbernitratdoppelsalz abfiltriert und aus dem Filtrat nach dem Entfernen des Silbers mit Salzsäure nach der Methode von Deniges[37] mit Mercurisulfatlösung längere Zeit gekocht wurde. Es schied sich der für Isopropylalkohol charakteristische, schwarzbaune Niederschlag ab. Daher lieferten Meth-

[36] Forster und Keyworth, Journ. Indian Chem. Soc. *43*, 1924, S. 165.
[37] Compt. rend. *126*, 1898, S. 1043 und 1277.

oxylbestimmungen, ebenso wie beim Sulfosäuremethylester, zu hohe und schwankende Werte.

Benzoylderivat. Dargestellt in Pyridinlösung unter Kühlung. Kleine, rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 99° (aus Ligroin).

0·1628 *g* Substanz gaben 0·4931 *g* CO_2, 0·1046 *g* H_2O.
$C_{23}H_{24}O_2$. Ber. C 83·1, H 7·2%,
Gef. C 82·6, H 7·2%.

1,6-Diisopropylnaphthalin. Die Abspaltung der Sulfogruppe gelang durch Destillation des Kaliumsalzes mit Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf (300°). Ausbeute 50%. Die Substanz erwies sich mit dem schon weiter oben beschriebenen 1,6-Diisopropylnaphthalin identisch. Schmelzpunkt 52°.

0·2662 *g* Substanz gaben 0·8830 *g* CO_2, 0·2144 *g* H_2O.
$C_{16}H_{20}$. Ber. C 90·6, H 9·4%.
Gef. C 90·5, H 9·0%.

Die Oxydation ergab die erwartete 1,6-Naphthalindikarbonsäure, die über das Kalksalz gereinigt wurde.

0·1329 *g* Substanz verbr. 10·5 *cm*³ *n*/10 NaOH, (*f* = 1.611).
$C_{12}H_8O_4$. Mol.-Gew. Ber. 216.
Gef. 218.

Dimethylester. Schmelzpunkt 98°.

Das bei der Kondensation neben 1,6-Diisopropyl-β-sulfosäure entstandene Gemisch von alkylierten Sulfosäuren wurde, nachdem keine weiteren kristallisierbaren Salze daraus erhalten werden konnten, nach Abspaltung der Sulfogruppe und Gewinnung der Kohlenwasserstoffe durch Vakuumdestillation oxydiert. Die erhaltenen Säuren wurden verestert und dabei Isopropylnaphthalinmonokarbonsäuremethylester vom Schmelzpunkt 73° und 2,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 187—188° gewonnen.

Diisopropylnaphthalin-α-sulfosäure. 10 Gewichtsteile Naphthalin wurden mit 40 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure bei 40° sulfuriert, weitere 20 Gewichtsteile Schwefelsäure hinzugefügt und 11 Teile Isopropylalkohol bei 40—45° unter sehr gutem Rühren zutropfen gelassen. Die obere Schichte wurde in der drei- bis vierfachen Menge Wasser aufgenommen, wobei sich eine größere Menge fester Substanzen abschied. Durch Wasserdampfdestillation wurde Tetraisopropylnaphthalin abgetrennt und mit Kalilauge neutralisiert.

Das Kaliumsalz, aus Wasser und dann aus Alkohol umkristallisiert, bildet kleine, harte Kristalle.

0·3613 *g* Substanz gaben 0·0809 *g* K_2SO_4.
$C_{16}H_{19}SO_3K$. Ber. K 11·7%.
Gef. K 11·6%.

Zur Gewinnung der freien Sulfosäure wurde in heißer *n*/3-Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Sulfosäure in seidenglänzenden Schuppen aus. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. In Alkohol oder Azeton sehr leicht, in Benzol oder Äther schwerer löslich.

o-Toluidinsalz. Schmelzpunkt 214°.

0·154 *g* Substanz verbr. 3·83 *cm*³ *n*/10 Lauge.
$C_{16}H_{19}SO_3.C_7H_7NH_2$ Mol.-Gew. Ber. 399.
Gef. 404.

Sulfochlorid. Schmelzpunkt 119° (aus Alkohol).

0·2900 *g* Substanz gaben 0·1290 *g* AgCl.
$C_{16}H_{19}SO_2Cl$. Ber. Cl 11·4%.
Gef. Cl 11·0%.

Sulfamid. Schmelzpunkt 151° (aus Benzol).

0·3080 *g* Substanz gaben 12·95 *cm*³ N ($t = 21°$, $b = 754$ *mm*).
$C_{16}H_{19}SO_2NH_2$. Ber. N 4·8%.
Gef. N 4·8%.

Diisopropylnaphthalin. Aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure mit Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf erhalten. Siedepunkt 317—319°, Schmelzpunkt 38° (aus Alkohol).

0·1996 *g* Substanz gaben 0·6608 *g* CO_2, 0·1727 *g* H_2O.
$C_{16}H_{20}$. Ber. C 90·5, H 9·5%.
Gef. C 90·3, H 9·7%.

Wenn dieses Diisopropylnaphthalin wieder in α-Stellung sulfoniert wird, so tritt bemerkenswerterweise die Sulfogruppe in eine andere Stellung ein. Es werden also bei der Alkylierung der Naphthalin-α-sulfosäure einerseits und bei der Sulfonierung des alkylierten Naphthalins anderseits zwei verschiedene Substanzen erhalten. Die aus Diisopropylnaphthalin erhaltene α-Sulfosäure bildet kleine Blättchen. Aus dem in kaltem Wasser schwer löslichen, in Blättchen kristallisierenden Kaliumsalz wurde ein Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 127° (aus Alkohol) erhalten. Letzteres gab, mit dem Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 119° (s. oben) gemischt, starke Schmelzpunktsdepression (auf etwa 105°).

Isobutylalkohol.

Bei der Alkylierung von Naphthalin mit Isobutylalkohol in Gegenwart 80%iger Schwefelsäure bei 70° wurden zwischen 250—300° siedende Öle erhalten. Aus den höchsten Fraktionen konnte tertiäres Dibutylnaphthalin erhalten werden. Dieses war das Hauptreaktionsprodukt, wenn die Alkylierung bei 80—100° vorgenommen wurde. Nach dem Entfernen des unver-

änderten Naphthalins mit Eisessig und Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 142°.

0·2222 *g* Substanz gaben 0·7304 *g* CO_2, 0·1900 *g* H_2O.

$C_{16}H_{24}$. Ber. C 89·9, H 10·1%.
Gef. C 89·7, H 10·0%.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über die Bildung tertiärer Amine bei der Reduktion von Nitrilen und von Karbonylverbindungen in basischer Lösung

Von

A. Skita und F. Keil

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Der Mechanismus der Basenbildung bei der Reduktion von Karbonylverbindungen in basischer Lösung sowie von Oximen und Nitrilen hat bisher eine wechselnde Interpretation erfahren[1]. Vor kurzem haben wir den Reduktionsvorgang bei den Karbonylverbindungen in basischer Lösung aufgeklärt[2]. Je nach der Intensität des Katalysators besteht die Neigung zur Bildung von primären Aminen[3] (Nickel) oder zu sekundären Basen[4] (kolloide Platinmetalle), während die Platinmohre, ihrer Zwischenstellung entsprechend, je nach der Natur der Karbonylverbindungen oder der Basen bald primäre, bald sekundäre Amine liefern[5]. Typisch bei der Platinreduktion niedrig molekularer Karbonylverbindungen in Gegenwart von Ammoniak oder niedrig molekularer Amine ist hiebei die Bildung von tertiären Basen, z. B. von Triäthylamin bei der Reduktion von Azetaldehyd in Gegenwart von Ammoniak oder auch von Äthylamin.

In den beiden zitierten Arbeiten konnte auch gezeigt werden, daß die Oximreduktion in diesem Sinne unter intermediärer Bildung von Iminoverbindungen, bzw. der daraus durch Hydrolyse entstehenden Aldehyde zu primären, sekundären und tertiären Aminen verläuft, so daß sie also in ihrem Mechanismus mit der Karbonylreduktion in Gegenwart von Aminen identisch ist.

Unter diesen Umständen scheint es interessant, zu prüfen, ob auch die Reduktion der Nitrile zu Aminen in demselben oder ähnlichem Sinne verläuft.

Bei der Nitrilreduktion haben schon mehrere Autoren wertvolle Erfahrungen gewonnen. So haben z. B. P. Sabatier und

---

[1] C. Paal, Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 1553; K. W. Rosenmund, E. Pfannkuch, Ber. D. ch. G. *56*, 1923, S. 2259; H. Rupe u. E. Hodel, Helv. chim. Acta *6*, 1923, S. 865; W. Gulewitsch, Ber. D. ch. G. *57*, 1924, S. 1645; Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 798; S. Wassiliew, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 1122.

[2] A. Skita u. F. Keil, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1452, 1682.

[3] G. Mignonac, franz. Patent 529.159 (1920); C. 1922, IV., S. 947.

[4] A. Skita u. F. Keil, l. c.

[5] G. Knoop u. H. Oesterlin, Z. physiol. Chem. *170*, 1927, S. 186.

S. Senderens[6] Azetonitril und Propionitril mit ihrer Nickelreduktion in der Gasphase reduziert und hiebei neben primären und sekundären Aminen auch in kleiner Ausbeute die entsprechenden tertiären gewonnen. Ferner haben H. Rupe und E. Hodel[1], sodann auch J. v. Braun[7] Nitrile in flüssigen Medien unter Anwendung eines Nickelkatalysators zu primären und sekundären Aminen umgewandelt.

Nach allen bisher erhaltenen Resultaten kann man mit C. Paal[1] annehmen, daß die erste Reduktionsstufe des Nitrils ein Aldimin ist, welches einerseits zu primärem Amin weiter reduziert, anderseits aber zu Aldehyd und Ammoniak gespalten wird. Entgegen der weiteren Annahme C. Paals jedoch, der die Bildung des sekundären Amins aus Benzonitril durch die Reduktion des aus Benzaldehyd und Ammoniak gebildeten Hydrobenzamids erklärt, geben wir der Annahme von H. Rupe und E. Hodel den Vorzug der Bildung von sekundären Aminen durch Reduktion der „Schiffschen Basen", welche sich aus den primären Aminen und den Aldehyden intermediär bilden, wie wir dies auch bei der Platinkatalyse von Karbonylverbindung in Gegenwart von Basen angenommen haben.

Ob jedoch eine völlige Analogie vorliegt, kann aber nur durch eine Untersuchung nachgewiesen werden, in der festgestellt wird, ob und in welchem Maße die Reduktion der Nitrile über primäre zu sekundären und tertiären Aminen verläuft, was am besten durch die Hydrierung der Nitrile mit kolloiden Platinmetallen durchzuführen ist.

Zu diesem Zwecke wurden die aliphatischen Nitrile vom Azeto- bis zum Valeronitril in wässeriger Lösung bzw. Suspension in Gegenwart einer kolloiden Platinlösung bei gewöhnlicher Temperatur in der Schüttel- und Druckapparatur für Hydrierungen[8] reduziert, wobei sich in allen Fällen unter den entstandenen Basen tertiäre Amine nachweisen ließen. Bei der Reduktion des Azeto- und Propionitrils — bei welchen J. v. Braun[7] mit der Nickelkatalyse nur so geringe Basenmengen erhielt, daß er auf die Identifizierung der basischen Produkte, sowie auf die Klärung des Reduktionsverlaufes verzichten mußte — trat sogar die ausschließliche Bildung von Triäthyl- bzw. Tripropylamin ein, während beim Butyro- und Valeronitril neben den tertiären Basen in überwiegenden Mengen die sekundären Amine[9] entstanden. Wir haben also bei den Nitrilen,

---

[6] Compt. rend. *140*, 1905, S. 482.

[7] B. D. ch. G. *56*, 1923, S. 1988.

[8] A. Skita u. W. A. Meyer, Ber. D. ch. G. *45*, 1912, S. 3595.

[9] Bei dieser Gelegenheit wurde der Smp. des reinen Tributylamin-Pikrates Butyronitrils, für den A. Berg (Ann. chim. [7] *3*, S. 292) 100·5° angibt, bei 104—105° festgelegt, ebenso der für das saure oxalsaure u. Diamylamin mit 212—213°. H. Rupe, A. Metzger, H. Vogler (Helv. chim. Acta *8*, 1925, S. 848) 210—211°.

was die Bildung von sekundären und tertiären Aminen anbetrifft, den gleichen Reaktionsverlauf wie bei der Reduktion der Karbonyle in basischer Lösung; auch hier nimmt die Bildung der tertiären Amine mit dem zunehmenden Molekulargewicht der reagierenden Komponenten zugunsten der sekundären Amine ab.

Um den Beweis zu führen, ob der Reduktionsmechanismus der Nitrile auch hier über die primären Amine verläuft, wurde die Nitrilreduktion des Azeto-, Propio- und Butyronitrils in derselben Weise wie vorher beschrieben, mit kolloidem Platin als Katalysator ausgeführt — jedoch in Gegenwart eines Ketons, des Zyklohexanons —, um hiedurch das eventuell gebildete primäre Amin „abzufangen“ und es dann nach der von uns beschriebenen Reduktion[2] in das N-Zyklohexylderivat zu überführen.

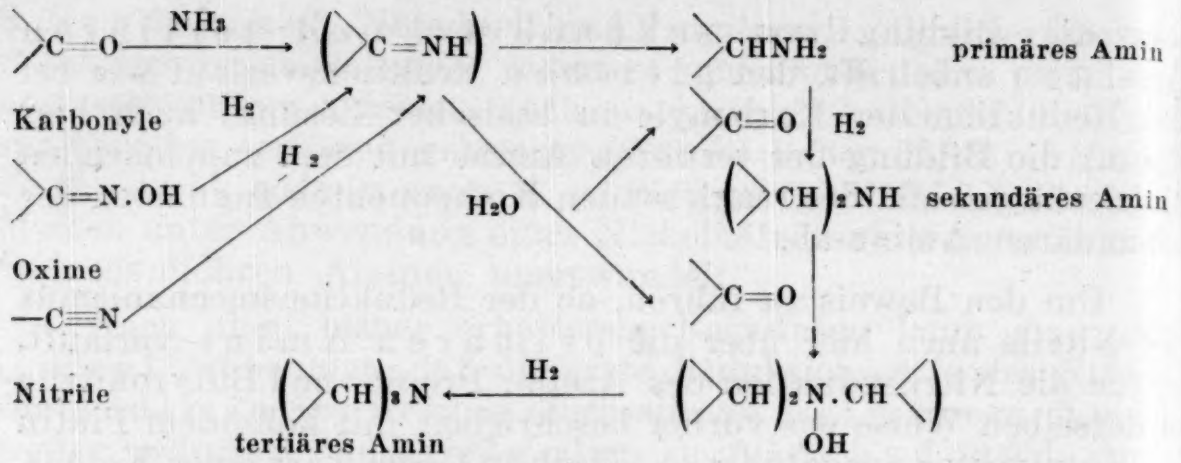
Als das Azetonitril in Gegenwart von Zyklohexanon auf diese Weise reduziert wurde, konnte neben Triäthylamin in der Tat Äthyl-zyklohexylamin, allerdings nur zu 5% der Theorie, isoliert werden. Die Menge des N-Zyklohexylderivates stieg jedoch über die Reduktion des Propio- zum Butyronitril deutlich an.

Durch dieses „Abfangen“ mittels des Ketons ist nicht nur sichergestellt, daß das primäre Amin intermediär gebildet wird, sondern auch, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung der primären Base zu dem sekundären und tertiären Amin mit der Größe des Molekulargewichtes der primären Base deutlich abnimmt, wofür die wechselnde Menge der N-Zyklohexylderivate spricht.

Dies erklärt auch, warum bei der Reduktion von Azetonitrilen in Gegenwart von Zyklohexanon neben Triäthylamin als Hauptprodukt nur die sekundäre Base, das Äthyl-zyklohexylamin, entsteht. Die tertiäre Base, das Diäthylzyklohexylamin, konnte darum nicht gebildet werden, weil zur Bildung tertiärer Basen durch den Azetaldehyd in überwiegender Menge die intermediär gebildeten Basen Äthyl- bzw. Diäthylamin zur Verfügung standen.

Wird hingegen Zyklohexanon durch Hydrierung in Gegenwart von Äthylamin in Äthyl-zyklohexylamin umgewandelt, so daß diese Base als Hauptprodukt in dem Hydriergemisch vorliegt, so wird bei weiterer Reduktion in Gegenwart von Azetaldehyd daraus die tertiäre Base, das Diäthylzyklohexylamin gebildet.

Mit obigen Versuchen ist der Reduktionsverlauf der Nitrile mit denen der Oxime und der Karbonylverbindungen in basischer Lösung nach folgendem Schema als gleich verlaufend erkannt worden:



Aus diesem Schema kann man zunächst entnehmen, daß die Karbonylverbindungen, Oxime und Nitrile, sowie auch deren Substitutionsprodukte in primäre, sekundäre und tertiäre Amine überführt werden können. Es geht aber auch daraus hervor, daß primäre Basen durch Reduktion in Gegenwart von Karbonylverbindungen in sekundäre und diese wiederum auf dieselbe Art in tertiäre Basen umgewandelt werden, d. h., daß damit eine neue N-Alkylierungsmethode gegeben ist.

Neben der leichten Ausführbarkeit hat diese Alkylierungsmethode noch den Vorzug, keine quartären Ammoniumverbindungen zu liefern, wie dies bei der Behandlung der Amine mit Halogenalkylen der Fall ist, sondern je nach den Versuchsbedingungen reine sekundäre oder tertiäre Amine. Wir haben einzelne Fälle dieser N-Alkylierung mit Aldehyden bereits beschrieben [2], so daß wir hier nur noch ein Beispiel dafür angeben wollen, daß nach dieser Methode sekundäre Amine auch durch Ketone in tertiäre zu überführen sind. Wir haben Azeton in Gegenwart von Dimethylamin der katalytischen Platinreduktion unterworfen und hiebei eine bisher unbekannte tertiäre Base, das N-Dimethyl-isopropylamin erhalten.

Von besonderem Interesse ist dieses Verfahren für die Herstellung verschiedener Aminoalkohole, welche, wie wir kürzlich gezeigt haben [10], durch Reduktion von Diketonen in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen entstehen, wobei im ersten Fall Aminoalkohole mit sekundärem, im letzten Falle Aminoalkohole mit tertiärem Stickstoff gebildet werden. So konnte beispielsweise aus Azetylbenzoyl, in Gegenwart von Methylamin reduziert, *dl*-Ephedrin dargestellt werden. Dieses *dl*-Ephedrin ergab dann, in Gegenwart von Formaldehyd weiter reduziert, in guter Ausbeute *dl*-N-Methyl-Ephedrin. Die Bildung von N-Methyl-Ephedrin aus Azetylbenzoyl und Dimethylamin verläuft jedoch nur in mäßigen Ausbeuten und wir haben daher die Herstellung dieses Aminoalkohols auf andere Weise zu vereinfachen gesucht. Reduziert man Azetylbenzoyl in Gegenwart

[10] Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1690; *62*, 1929, S. 1151.

von Methylamin und fügt nach Aufnahme des theoretisch erforderlichen Wasserstoffes Formaldehyd hinzu, so entsteht bei weiterer Reduktion in guter Ausbeute *dl*-N-Methyl-Ephedrin, das somit in einer Operation auf diese Weise erhältlich ist.

Bei der O-Benzoylierung dieses Aminoalkohols ist eine Substanz von ähnlicher Zusammensetzung wie das von Nagai[11] aus dem *Nor*-Ephedrin (Mydratin) hergestellte Allokain *A* zu erwarten, also eine Substanz von starker lokal anästhesierender Wirkung. Die von Herrn Prof. Dr. Hildebrandt in Gießen durchgeführte pharmakologische Untersuchung dieses O-Benzoyl-1-phenyl-2-N-dimethylamino-propanols (1),

$$C_6H_5CH(OCOC_6H_5)CHN(CH_3)_2CH_3,$$

hat diese Voraussetzung bestätigt. Das leichtlösliche Hydrochlorid dieser Verbindung zeigt schon in 1%iger, wässeriger Lösung volle Anästhesie.

Experimenteller Teil.

(Teilweise gemeinsam mit den Herren Hinrich Havemann und Werner Faust.)

I. Reduktion von aliphatischen Nitrilen.

1. a) Triäthylamin aus Azetonitril.

10 *g* Azetonitril, gelöst in 20 cm^3 Wasser, wurden mit 150 cm^3 einer 1%igen kolloiden Platinlösung (1 *g* Gummiarabikum als Schutzkolloid) der Hydrierung bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Nachdem nahezu die für 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war, kam die Hydrierung zum Stillstand. Durch Erhitzen mit 30 cm^3 konzentrierter Salzsäure wurde das Platin ausgeflockt und abfiltriert, das Filtrat im Vakuum stark eingeengt, mehrfach ausgeäthert und nach dem Alkalischmachen der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die hiebei übergehenden basischen Bestandteile wurden in 20%iger Salzsäure aufgefangen, zur Trockene gedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und vom zurückgebliebenen Ammonchlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel nach Zusatz von Äther das Chlorhydrat des Triäthylamins aus. Es zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den in der Lit.[12] angegebenen Smp. 253—254°. Die Menge betrug 7 *g* = 85% der Theorie. Das Pikrat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Smp. 172—173° (Lit. 173°[13]). Das Vorhandensein des sekundären Amins konnte nicht festgestellt werden.

---

[11] Kubato, Seiko, Journ. of pharmakol. a. exp. therapeut. *12*, 1919, S. 361.
[12] L. Wagner, Z. Krystallogr. *43*, 1907, S. 176.
[13] G. Jerusalem, Journ. Chem. Soc. London *95*, 1909, S. 1281.

1. b) N-Äthyl-zyklohexylamin aus Azetonitril und Zyklohexanon.

6·5 *g* Azetonitril und 20 *g* Zyklohexanon wurden nach Zusatz von 80 cm^3 1%iger kolloider Platinlösung und 40 cm^3 2%iger Gelatinelösung der Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck und Zimmertemperatur unterworfen. Nachdem 12 *l* Wasserstoff absorbiert waren, kam die Hydrierung zum Stillstand. Mehrere der gleichen Hydrieransätze wurden jedesmal gemeinsam aufgearbeitet. Das Platin wurde durch Erhitzen mit Salzsäure ausgeflockt und das Filtrat, nachdem es mit Äther ausgeschüttelt war, im Vakuum eingedampft, zur Trockene gebracht und mehrfach mit absolutem Alkohol abgedampft. Die Hydrochloride der entstandenen Basen wurden darauf in absolutem Alkohol aufgenommen und von den anorganischen Salzen abfiltriert. Nach dem Verdampfen des alkoholischen Filtrats wurde der Rückstand in wenig Wasser und nach Zusatz von Alkali die abgeschiedenen Basen in Äther aufgenommen. Durch fraktionierte Destillation wurde nun das bei 89° siedende Triäthylamin in einer Ausbeute von 45% der Theorie und das bei 161—162° siedende N-Äthyl-zyklohexylamin in einer Ausbeute von 5% der Theorie erhalten. Die Identifizierung des Triäthylamins erfolgte durch die Darstellung des Hydrochlorids vom Smp. 253° und des Pikrats vom Smp. 173°.

0·1187 *g* Substanz gaben 0·2269 *g* CO_2, 0·1225 *g* H_2O.
$C_6H_{16}NCl$ (137·5). Ber. C 52·3, H 11·6%.
Gef. C 52·1, H 11·6%.

Das Hydrochlorid des N-Äthyl-zyklohexylamins zeigte den in der Lit.[14] angegebenen Smp. von 182°.

2. a) Tripropylamin aus Propionitril.

10 *g* Propionitril, gelöst in 20 cm^3 Wasser, wurden unter den gleichen Bedingungen, wie beim Azetonitril beschrieben, der Hydrierung unterworfen. Nachdem wiederum nahezu die für 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war, wurde das Platin ausgeflockt und abfiltriert. Aus dem eingeengten Filtrat wurde das Tripropylamin vom Sdp. 153—156° (Lit. 156·5°[15]) in einer Menge von 5·8 *g* erhalten. Die Jodverbindung der Base $(C_3H_7)_3NJ_2$ zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther den in der Lit.[16] angegebenen Smp. 65—66°.

2. b) N-Propyl-zyklohexylamin aus Propionitril und Zyklohexanon.

9 *g* Propionitril und 17 *g* Zyklohexanon wurden in der gleichen Weise, wie beim Azetonitril beschrieben, nach Zusatz einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 1·5 *g* Platin, der Hydrierung unterworfen. Die Aufarbeitung mehrerer Versuche

[14] A. Mailhe, Chem. Ztg. *34*, 1910, S. 1173; C. 1911, I, S. 11.
[15] A. Zander, Ann. *214*, 1882, S. 171.
[16] J. F. Norres, A. Y. Franklin, Journ. Amer. Chem. Soc. *21*, 1899, S. 506.

lieferte bei der fraktionierten Destillation und nach wiederholter Rektifizierung das bei 110° siedende Dipropylamin in einer Ausbeute von 25% und das N-Propyl-zyklohexylamin vom Sdp. 185° in einer Ausbeute von 10% der Theorie. Das Hydrochlorid des Dipropylamins zeigt den Smp. 269—271°.

0·1247 *g* Substanz gaben 0·2405 *g* CO_2, 0·1317 *g* H_2O.
$C_6H_{16}NCl$ (137·5). Ber. C 52·3, H 11·6%.
Gef. C 52·6, H 11·8%.

Das Hydrochlorid des N-Propyl-zyklohexylamins schmilzt von 248—250°.

0·1420 *g* Substanz gaben 0·3157 *g* CO_2, 0·1449 *g* H_2O
0·1241 *g* „ „ 8·5 *cm*³ N (20°, 762 *mm*).
$C_9H_{20}NCl$ (177·5). Ber. C 60·8, H 11·3, N 7·9%.
Gef. C 60·6, H 11·4, N 8·0%.

Der Phenylharnstoff des N-Propyl-zyklohexylamins kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Smp. 122—123°.

0·1298 *g* Substanz gaben 0·3518 *g* CO_2, 0·1096 *g* H_2O
0·1372 *g* „ „ 13·0 *cm*³ N (21°, 760 *mm*).
$C_{16}H_{24}ON_2$ (260). Ber. C 73·8, H 9·2, N 10·8%.
Gef. C 73·9, H 9·5, N 10·9%.

3. a) Tributylamin aus Butyronitril.

Aus 10 *g* Butyronitril, die unter gleichen Bedingungen wie Azeto- und Propionitril der Hydrierung unterworfen wurden, wurde ein Basengemisch erhalten, das durch fraktionierte Destillation in das Dibutylamin vom Sdp. 155—160° und das Tributylamin vom Sdp. 190—207° zerlegt werden konnte. Da das Siedeintervall beider Fraktionen verhältnismäßig groß ist, wurde von beiden das Pikrat hergestellt. Das Pikrat des Dibutylamins zeigte den Smp. 60—61° (Lit. 59·5°[17]). Das Pikrat des Tributylamins schmolz, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, von 104—105°. Nach A. Berg[18] soll das Pikrat den Smp. 100·5° haben, jedoch zeigt die Analyse des bei 104—105° schmelzenden Pikrates die Zusammensetzung des Pikrates vom Tributylamin. Der tertiäre Charakter der Base geht daraus hervor, daß sie nach dem Behandeln mit salpetriger Säure keine Liebermannsche Reaktion zeigt.

0·1289 *g* Substanz gaben 0·2452 *g* CO_2 0·0858 *g* H_2O
0·1356 *g* „ „ 15·8 *cm*³ N (20°, 765 *mm*).
$C_{18}H_{30}O_7N_4$ (414). Ber. C 52·2, H 7·3, N 13·5%.
Gef. C 51·9, H 7·5, N 13·7%.

3. b) Butyl-zyklohexylamin aus Butyronitril und Zyklohexanon.

11·5 *g* Butyronitril und 17 *g* Zyklohexanon wurden in der beim Propionitril beschriebenen Weise der Hydrierung unterworfen und mehrere Versuche gemeinsam aufgearbeitet. Aus

[17] A. Mailhe, Chem. Ztg. *34*, 1910, S. 1174; C. 1911, I, S. 11.
[18] A. Berg, Ann. chim. (7), *3*, 1894, S. 292.

dem erhaltenen Basengemisch wurden drei Hauptfraktionen, um 160°, um 207° und um 215°, erhalten. Aus der Fraktion 160° wurde das in Alkohol leicht lösliche Hydrochlorid des Dibutylamins erhalten, für welches wir den Smp. 283—284° festgestellt haben.

0·1210 *g* Substanz gaben 0·2570 *g* CO_2, 0·1326 *g* H_2O
0·1378 *g* „ „ 10·0 *cm*³ N (20°, 753 *mm*).

$C_8H_{20}NCl$ (165·5). Ber. C 58·0, H 12·1, N 8·5%.
Gef. C 57·9, H 12·3, N 8·4%.

Aus der Fraktion 215° wurde das Pikrat des Tributylamins vom Smp. 99—100° erhalten. (Lit. 100·5°[19]). Die bei 207° nochmals fraktionierte Base erwies sich als das N-Butyl-zyklohexylamin.

0·1762 *g* Substanz gaben 0·4992 *g* CO_2, 0·2143 *g* H_2O
0·1360 *g* „ „ 10·80 *cm* N (20°, 758 *mm*).

$C_{10}H_{21}N$ (155). Ber. C 77·4, H 13·5, N 9·0%.
Gef. C 77·3, H 13·6, N 9·2%.

Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt bei 290°.

0·1488 *g* Substanz gaben 9·4 *cm*³ N (21°, 757 *mm*).

$C_{10}H_{22}NCl$ (191·5). Ber. N 7·3%.
Gef. N 7·3%.

Insgesamt wurden 20% der Theorie an Dibutylamin, 16% an Tributylamin und 10% an Butyl-zyklohexylamin erhalten.

4. Di- und Tri-*n*-amylamin aus Valeronitril.

10 *g* Valeronitril in Gegenwart von 120 *cm*³ 1%iger kolloider Platinlösung hydriert, lieferten 4 *g* Di-*n*-amylamin vom Sdp_{11} 91—93° und nur 0·5 *g* Tri-*n*-amylamin vom Sdp_{14} 130°. Das saure oxalsaure Salz fiel entgegen den Angaben der Lit.[20] beim Zusammengeben äquivalenter Mengen Base und Oxalsäure aus absolut alkoholischer Lösung sofort in gut ausgeprägten Kristallen aus. Es zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol den Smp. 212·5—213° (Lit.[21] 210—211°).

0·1477 *g* Substanz gaben 0·3145 *g* CO_2, 0·1327 *g* H_2O
0·1310 *g* „ „ 6·6 *cm*³ N (24°, 768 *mm*).

$C_{12}H_{25}O_4N$ (247). Ber. C 58·3, H 10·1, N 5·7%.
Gef. C 58·1, H 10·1, N 5·9%.

Die bei Sdp_{14} bei 130° siedende Base blieb beim Behandeln mit salpetriger Säure unverändert und lieferte bei der Analyse die Werte des Tri-*n*-amylamins.

0·1311 *g* Substanz gaben 0·3793 *g* CO_2, 0·1740 *g* H_2O
0·0978 *g* „ „ 5·3 *cm*³ N (19°, 776 *mm*).

$C_{15}H_{33}N$ (227). Ber. C 79·3, H 14·5, N 6·2%.
Gef. C 78·9, H 14·8, N 6·5%.

---

[19] A. a. O.
[20] H. Rupe, H. Metzger und H. Vogler, Helv. chim. Acta *8*, 1925, S. 848.
[21] A. a. O.

5. *p*-Methoxy-benzyl-zyklohexylamin und Bis-(*p*-Methoxybenzyl)-amin aus Methoxybenzonitril und Zyklohexanon.

$^1/_{10}$ Mol des Nitrils und 9·8 *g* Zyklohexanon wurden in der wie beim Propionitril beschriebenen Weise der Hydrierung unterworfen. Es wurde ungefähr die 3 Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Platin wurde ausgeflockt, die Filtrate mehrerer Versuche vereinigt und nach Entfernen des gebildeten Zyklohexanols durch mehrfaches Ausäthern nach Eindampfen im Vakuum ein Gemisch von zwei salzsauren Salzen erhalten, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander zu trennen waren. Die größere Menge zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 243—244° und erwies sich als das Hydrochlorid des Bis-(*p*-Methoxybenzyl)-amins.

0·1309 *g* Substanz gaben 0·3140 *g* CO_2, 0·0831 *g* H_2O
0·1272 *g* „ „ 5·5 *cm*³ N (20°, 756 *mm*).
$C_{16}H_{20}O_2NCl$ (293·5). Ber. C 65·4, H 6·8, N 4·8%.
Gef. C 65·3, H 7·1, N 5·0%.

Die aus dem Hydrochlorid mit Alkali in Freiheit gesetzte Base zeigt, aus Äther kristallisiert, den mit der Lit.[22] übereinstimmenden Smp. 34—35°. Das Pikrolonat des Bis-(*p*-methoxybenzyl)-amins schmilzt bei 208°.

0·1013 *g* Substanz gaben 12 *cm*³ N (22°, 759 *mm*).
$C_{26}H_{27}O_7N_5$ (521). Ber. N 13·4%.
Gef. N 13·7%.

Das Hydrochlorid des *p*-Methoxybenzyl-zyklohexylamins hat den Smp. 202°. Das Pikrolonat schmilzt, aus Alkohol kristallisiert, bei 218—219° (Lit. 220°[23]).

0·1208 *g* Substanz gaben 0·2915 *g* CO_2, 0·0952 *g* H_2O.
0·0560 *g* „ „ 2·7 *cm*³ N (25°, 760 *mm*).
$C_{14}H_{22}ONCl$ (255·5). Ber. C 65·8, H 8·6, N 5·5%.
Gef. C 65·8, H 8·8, N 5·5%.

6. *p*-Oxybenzyl-zyklohexylamin aus *p*-Oxybenzonitril und Zyklohexanon.

Je 12 *g* *p*-Oxybenzonitril und 10 *g* Zyklohexanon wurden nach Zusatz einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 1·4 *g* Platin, der Hydrierung unterworfen. Sechs Ansätze wurden gemeinsam aufgearbeitet und nach dem Abscheiden des Platins und Eindampfen des Filtrats im Vakuum wurde ein Hydrochlorid gewonnen, das nach häufigem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 209—210° zeigte; mit dem aus *p*-Oxybenzaldehyd und Zyklohexylamin durch katalytische Hydrierung hergestellten *p*-Oxybenzyl-zyklohexylamin-hydrochlorid zeigte es keine Schmelzpunktdepression.

[22] O. J. Steinhart, Ann. *241*, 1887, S. 333.
[23] Dipl.-Arb. H. Beyer, Hannover 1927.

0·0348 *g* Substanz gaben 0·0829 *g* CO_2, 0·0268 *g* H_2O
0·1060 *g* „ „ 5·2 *cm*³ N (19°, 751 *mm*).

$C_{13}H_{20}ONCl$ (241·5). Ber. C 64·6, H 8·3, 5·8%.
Gef. C 65·0, H 8·6, 5·7%.

Das Pikrolonat schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 184° und zeigt mit dem Prikrolonat des *p*-Oxybenzyl-zyklohexylamins aus *p*-Oxybenzaldehyd und Zyklohexylamin ebenfalls keine Schmelzpunktsdepression.

0·0915 *g* Substanz gaben 0·1970 *g* CO_2, 0·0490 *g* H_2O.
0·1161 *g* „ „ 15 *cm*³ N (20°, 747 *mm*).

$C_{23}H_{27}O_6N_5$ (469). Ber. C 58·8, H 5·8, N 14·9%.
Gef. C 58·8, H 6·0, N 14·7%.

7. N-Dimethyl-isopropylamin aus Azeton und Dimethylamin.

10 *g* Azeton und 24 *g* einer 33%igen Dimethylaminlösung wurden nach Zusatz von 80 *cm*³ 1%iger kolloider Platinlösung der Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck und Zimmertemperatur unterworfen. Nachdem die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war, kam die Hydrierung zum Stillstand. Das Platin wurde durch Erhitzen mit Salzsäure ausgeflockt und abfiltriert. Aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat wurde nach Zusatz von Alkali ein basisches Öl erhalten, welches durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure aus der ätherischen Lösung als Hydrochlorid in feinen Kristallen sich abschied. Aus Alkohol kristallisiert, zeigte es den Smp. 205—206°.

0·1243 *g* Substanz gaben 0·2235 *g* CO_2, 0·1291 *g* H_2O
0·1375 *g* „ „ 12·8 *cm*³ N (16°, 772 *mm*).

$C_5H_{14}NCl$ (123·5). Ber. C 48·6, H 11·3, N 11·3%.
Gef. C 49·0, H 11·6, N 11·2%.

Die Menge des Hydrochlorids betrug 3·5 *g*. Die aus dem Hydrochlorid mit Alkali freigemachte Base siedet von 67—67·5°.

0·0837 *g* Substanz gaben 0·2113 *g* CO_2, 0·1109 *g* H_2O
0·1358 *g* „ „ 19·0 *cm*³ N (15°, 756 *mm*).

$C_5H_{13}N$ (87). Ber. C 68·9, H 14·9, N 16·1%.
Gef. C 68·9, H 14·8, N 16·5%.

8. *dl*-N-Methyl-Ephedrin aus Azetylbenzoyl und Dimethylamin.

6 *g* Azetylbenzoyl und 4 *g* einer 33%igen Dimethylaminlösung wurden nach Zusatz einer kolloiden Platinlösung (enthaltend 1 *g* Platin und 1·5 *g* Gummiarabikum als Schutzkolloid), der Hydrierung unterworfen. Der Zusatz von 1 *cm*³ Salzsäure beschleunigte die Wasserstoffabsorption. In einer halben Stunde war die für 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken und Abfiltrieren des Platins wurde das Filtrat im Vakuum zur Trockene gedampft und mit Alkohol extrahiert. In derben Kristallen kristallisierte beim Erkalten der alkoholischen Lösung das Hydrochlorid des *dl*-N-Methyl-Ephedrins vom Smp. 205—206°. Die Menge betrug nur 1 *g*.

9. *dl*-N-Methyl-Ephedrin aus Azetylbenzoyl, Methylamin und Formaldehyd.

16 *g* Azetylbenzoyl und 16 cm^3 einer 33%igen Methylaminlösung wurden nach Zusatz von 2 cm^3 konz. Salzsäure und 110 cm^3 einer 1·5%igen kolloiden Platinlösung der Hydrierung bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. In einer Stunde waren 5 *l* Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung kam zum Stillstand. Nun wurden 10 cm^3 einer 40%igen Formaldehydlösung hinzugesetzt und die Hydrierung unter gleichen Bedingungen fortgesetzt. Es wurden weiter 3·5 *l* Wasserstoff absorbiert. Das Platin wurde durch Erhitzen mit Salzsäure ausgeflockt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Als zur Entfernung der nichtbasischen Bestandteile ausgeäthert wurde, schieden sich etwa 2 *g* des Hydrochlorids vom N-Methyl-Ephedrin ab. Aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Äthers mit Alkali 6 *g* eines Öls erhalten, das bei 15 *mm* von 130—133° siedete und plötzlich kristallin erstarrte. Aus Ligroin wurden gut ausgeprägte Kristalle vom Smp. 62—64° erhalten. Die O-Benzoylverbindung, deren Hydrochlorid aus Benzol beim Zusammengeben von Aminoalkohol und Benzoylchlorid in derben Kristallen ausfällt, siedet bei 20 *mm* von 212—214° und hat den Smp. 65°.

0·2524 *g* Substanz gaben 0·7047 *g* CO_2, 0·1755 *g* H_2O
0·2151 *g* „ „ 9·6 cm^3 N (21°, 763 *mm*).

$C_{18}H_{21}O_2N$ (283). Ber. C 76·3, H 7·4, N 4·9%.
Gef. C 76·2, H 7·8, N 5·2%.

Das Hydrochlorid der Benzoylverbindung dieses Aminoalkohols kristallisiert aus Methylalkohol in Prismen vom Smp. 185—187°.

0·1218 *g* Substanz gaben 0·3004 *g* CO_2, 0·0786 *g* H_2O
0·1335 *g* „ „ 4·6 cm^3 N (24°, 760 *mm*).

$C_{18}H_{22}O_2NCl$ (319·5). Ber. C 67·5, H 6·9, N 4·4%.
Gef. C 67·3, H 7·2, N 4·0%.

Über Anomalien im Gebiet der verdünnten Adsorption

Von

M. Dunkel und H. Mark

in Ludwigshafen a. Rh.

(Mit 5 Abbildungen)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Einleitung.

Die theoretischen Arbeiten über die Adsorption von Gasen an festen Körpern, die man in erster Linie Eucken, Freundlich, Langmuir, Magnus, Polanyi, Volmer u. a.[1] verdankt, verfolgen im wesentlichen das Ziel, die Adsorptionsisotherme über einen möglichst weiten Druckbereich — also vom Gebiet sehr niedriger Belegungsdichten bis in das Gebiet der Sättigung hinein — einheitlich theoretisch zu erfassen. Dies gelingt aber im allgemeinen nur in einer relativ beschränkten Näherung und einigermaßen genau nur dann, wenn man sich auf die Adsorption von einatomigen Gasen an Flüssigkeitsoberflächen beschränkt. Die Unmöglichkeit, die Adsorptionsisotherme von Gasen an den Oberflächen von Festkörpern über einen weiten Druckbereich einheitlich wiederzugeben, hat zwei Gründe: Einmal sind die zur Verfügung stehenden Oberflächen in sich niemals homogen, sondern bestehen aus Gebieten von höherem bzw. geringerem Adsorptionspotential und werden zum Teil durch den Adsorptionsprozeß selbst verändert; zweitens aber spielt bei größeren Belegungsdichten die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander eine ganz wesentliche Rolle. Diese Wechselwirkung läßt sich ebenso schwer oder noch schwerer erfassen wie bei der Aufstellung einer Zustandsgleichung oder bei einer Theorie konzentrierter Lösungen.

Bleibt man aber im Gebiet niedriger Belegungsdichten, wo sich die adsorbierten Moleküle noch nicht merklich beeinflussen sollten, so verlangt die Theorie bei konstantem Adsorptionspotential lineares Ansteigen der Isotherme, wie es auch in den klassischen Experimentalarbeiten über den Adsorptionsvorgang von Homfray, Titoff, Gustaver, Patrick, Langmuir, Berenyi u. a.[2] häufig gefunden worden ist. Man hat

[1] Ausführlichere Monographien über Adsorption sind die Bücher von E. Hückel sowie von Blüh und Stark; in beiden findet man die Originalliteratur ausführlich zusammengestellt. Eine besonders eingehende theoretische Darstellung findet man bei E. Jaquet, Fortschr. d. Chem. Phys. und physikal. Chem. *18*, 1925, S. 1.

[2] Zusammengestellt bei E. Hückel, l. c., S. 17, 77, oder bei Blüh und Stark l. c., S. 4 ff.

also den Eindruck, daß wenigstens in diesem Bereich, der dem Gebiet der idealen Gasgleichung entspricht, die theoretischen Ansätze das experimentelle Material befriedigend decken.

In neuerer Zeit sind nun aber eine Reihe von Messungen erschienen, die den Verdacht erwecken, daß dies doch nicht so sei, und daß auch bei gegenseitiger Unabhängigkeit der adsorbierten Moleküle voneinander die bloße Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat allein sich in einer komplizierteren Weise abspielt, als es die einfachen, heute üblichen Ansätze der Theorie vorhersagen, oder daß die vorausgesetzte Unabhängigkeit gar nicht wirklich besteht.

1. Ansätze für die Adsorptionsisotherme im Gebiet kleiner Belegungsdichten.

Wir stellen im folgenden kurz eine Reihe von Ansätzen über die Adsorption im „verdünnten" Gebiet zusammen und bedienen uns hiebei der in der statistischen Mechanik üblichen Ausdrucksweise.

A. Verdünnte Adsorption eines einatomigen Gases.

a) Das Adsorptionspotential ε sei über die ganze Oberfläche O konstant.

Wir nennen ein Atom adsorbiert, wenn sein Mittelpunkt sich in einer Schicht von der Dicke δ von der Oberfläche entfernt befindet (vgl. Fig. 1). Dann soll zu seiner Loslösung die über die

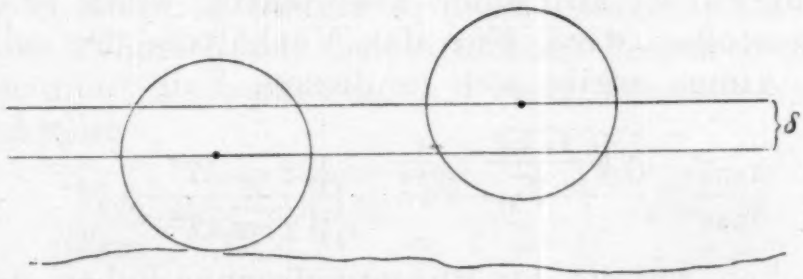


Fig. 1.

ganze Oberfläche konstante Energie ε zu leisten sein. Haben wir in einem Volumen V, das groß gegen $O \cdot \delta$ sein soll, N Atome, so verteilen sich diese nach der statistischen Mechanik auf adsorbierte und freie Atome gemäß der Gleichung [3]:

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O.\delta}{V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m\ kT^3}}{\sqrt{2\pi m\ kT^3}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad (1)$$

[3] Z. B. bei K. F. Herzfeld, Kin. Theorie der Wärme, S. 298; Th. Sexl, Ztschr. Physik 48, 1928, S. 607.

Der Bruch $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ mißt das Verhältnis der den Atomen im adsorbierten bzw. im freien Zustand zur Verfügung stehenden Phasenvolumina, der Exponentialfaktor trägt dem Energieunterschied Rechnung. Die von den kinetischen Anteilen des Phasenvolumens herrührenden Wurzelausdrücke heben sich wegen der gleichen Temperatur im adsorbierten und nicht adsorbierten Zustand weg und es hinterbleibt die Gleichung:

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O.\delta}{V} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{2}$$

die besagt, daß in diesem Gebiet die adsorbierte Menge linear mit der Gaskonzentration ansteigt. Der vom Einfluß des Phasenvolumens übrigbleibende Faktor ist temperaturunabhängig und unterscheidet sich von Adsorbens zu Adsorbens durch verschiedenes O, von Gas zu Gas durch verschiedenes δ. Der erstere Unterschied kann sehr erheblich sein, der letztere sollte nicht viel mehr als eine Zehnerpotenz betragen, da zwischen 10^{-8} und 10^{-9} *cm* anzusetzen ist. Die adsorbierten Atome vollführen unter diesen Voraussetzungen in dem Raum $O\delta$ dieselben kinetischen Bewegungen, als ob sie frei wären. Dieser Ansatz stellt sicher eine sehr grobe Näherung dar, da diese Atome ja irgendwie an die Oberfläche gebunden sein müssen.

b) Wir nehmen daher an, daß die adsorbierten Atome bloß in zwei in der absorbierenden Oberfläche liegenden Richtungen frei sind (V o l m e r sches Gas), senkrecht hiezu aber Schwingungen ausführen. Nehmen wir für diese Schwingungen zunächst harmonische Oszillationen, dann werden die adsorbierten Atome auf der Oberfläche ähnliche Bewegungen ausführen wie ein elastischer Gummiball auf einer Tischplatte, wenn er auch von der Seite gestoßen wird. Für das Verhältnis der adsorbierten und freien Atome ergibt sich in diesem Fall

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O.\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}}{V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m\, kT^3}}{\sqrt{2\pi m\, kT^3}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{3}$$

Die kinetischen Anteile des Phasenvolumens heben sich wiederum heraus, aber der hinterbleibende Faktor ist jetzt nicht mehr temperaturunabhängig, sondern wächst wegen der neu entstandenen quasi-elastischen Bindung mit $\sqrt{T}$. An Stelle des konstanten δ tritt also jetzt die „mittlere Schwingungsamplitude" der adsorbierten Atome, die durch

$$\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}$$

gemessen wird und die temperaturabhängig ist. Das den adsorbierten Atomen zur Verfügung stehende Schwingungsvolumen ist nunmehr auch noch von der Bindungsfestigkeit, nämlich von ν, in dem Sinne abhängig, daß es mit steigender Bindungs-

festigkeit abnimmt: die Schwingungen werden rascher, vollziehen sich aber in einem engeren Bereich. Rechnen wir mit harmonischer Oszillation, so ergibt sich zwischen der Bindungsenergie ε und der Frequenz ν der Zusammenhang

$$\varepsilon \sim \nu^2,$$

d. h. das zur Verfügung stehende Schwingungsvolumen oder die Beweglichkeit der adsorbierten Atome nimmt mit

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

ab. Die harmonische Oszillation ist aber sicher keine berechtigte Näherung mehr und es ist daher notwendig, ein anderes, der Wirkung der Molekularkräfte besser angepaßtes Kraftgesetz einzuführen. Nimmt man nach Eucken[4]

$$\varepsilon = -\frac{a}{x^\alpha} + \frac{b}{x^\beta} \tag{4}$$

an, so findet man, daß der dem adsorbierten Atom zur Verfügung stehende Raum umgekehrt proportional dem Adsorptionspotential in der Ruhelage wird. Das Phasenvolumen im Adsorptionszustand ist also hier:

$$\varphi_{ads} \sim \frac{1}{\varepsilon_0}.$$

c) Wenn die Bindungsenergie an gewissen Adsorptionsstellen so groß wird, daß die adsorbierten Atome an diesen Stellen — es seien Z pro cm^2 — völlig gebunden werden, so wird der im adsorbierten Zustand zur Verfügung stehende Raum noch geringer. Rechnen wir mit dreidimensionaler harmonischer Oszillation, so erhalten wir bei Annahme homogener Bindung für den sich nicht heraushebenden Phasenvolumsfaktor der adsorbierten Atome

$$\frac{N_{ads}}{N_{gas}} = \frac{O.Z}{V} \cdot \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu} \right)^3 \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{5}$$

Entsprechend den drei neu hinzukommenden Freiheitsgraden geht dieser Faktor mit $\sqrt{T^3}$; seine Abhängigkeit von der Bindungsenergie ist proportional $\frac{1}{(\sqrt{\varepsilon})^3}$. Übernehmen wir den Eucken-Bornschen Ansatz für diesen Fall, so ergibt sich

$$\varphi_{ads} \sim \frac{1}{\varepsilon_0^3}, \tag{6}$$

also eine recht starke Abhängigkeit des Phasenvolumens vom Adsorptionspotential.

---

[4] Ber. D. phys. G. 7, 1914, S. 345; Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 6.

B. Adsorption mehratomiger Moleküle.

Wir betrachten ganz kurz noch ein zweiatomiges Hantelmolekül und legen der Einfachheit halber für die Beweglichkeit des Schwerpunktes die Annahme zugrunde, daß das gesamte Adsorptionsvolumen $O\,\delta$ den Molekülschwerpunkten gleichmäßig zur Verfügung steht. Dann erhalten wir für die Adsorptionsisotherme bei niedrigen Belegungsdichten die Gleichung:

$$\frac{N_{ads}}{N_{gas}} = \frac{O\,\delta}{V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m_3 kT}^5}{\sqrt{2\pi m_3 kT}^5} \cdot \frac{\sqrt{2\pi \bar{m} kT}}{\sqrt{2\pi \bar{m} kT}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{\bar{m}}}} \cdot \frac{\frac{4\pi d^{*2}}{2\pi\nu^*}}{\frac{4\pi d^2}{2\pi\nu}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (7)$$

$$\bar{m} = \frac{m_1 m_2}{m_3}.$$

Hierin bedeuten m_1 und m_2 die Massen der beiden Atome, m_3 die des Moleküls und d^* ist der Abstand der Atomschwerpunkte voneinander. Alle kinetischen Faktoren heben sich wiederum heraus, weil in ihnen bloß die Massen m_1, m_2 und m_3 vorkommen, welche durch den Adsorptionsvorgang nicht geändert werden. Ebenso hebt sich aus den übrigen Phasenvolumsanteilen der Faktor T heraus, weil bei der über die Beweglichkeit gemachten Voraussetzung neue Bindungen nicht auftreten. Hingegen muß man darauf gefaßt sein, daß eine Reihe anderer Faktoren im Zähler und Nenner stehen bleiben. Zunächst ist es denkbar, daß das Trägheitsmoment der Molekel — also der Abstand d — durch den Adsorptionsprozeß verändert wird.

Legt man zum Beispiel die von Magnus und Jaquet[5] durchgeführte Theorie polarisierbarer Dipole der Adsorption zugrunde, so hat man zu berücksichtigen, daß wegen der induzierten Polarisation auch die Trägheitsmomente der adsorbierten Moleküle verändert sein können. Bei einem Hantelmolekül würde man hiebei wohl meist an eine Vergrößerung des Trägheitsmoments im adsorbierten Zustand zu denken haben und wird daher erwarten können, daß $d^* > d$ ist.

Wenn die adsorbierten Hantelmoleküle am Adsorbens eine Orientierung erfahren, dann ist im Phasenvolumen des adsorbierten Zustandes der Faktor 4π durch einen kleineren Faktor zu ersetzen. Es stehen dann den einzelnen Molekülen für ihre Rotationen nicht mehr Kugeloberflächen von der Größe $4\pi d^2$, sondern nur mehr Kalotten zur Verfügung, die unter Umständen sehr wesentlich kleiner sein können[6]. Schließlich muß man noch daran denken, daß durch den Adsorptionsprozeß die Eigenfrequenzen der innermolekularen Schwingungen des Hantelmoleküls geändert werden können, was auf eine Ungleichheit von

---

[5] A. Magnus, Z. anorg. Chem. *158*, 1926, S. 67; E. Jaquet, l. c. S. 20 ff.

[6] Der Orientierungseinfluß bei Dipolen, den Landé, Lorenz und Magnus behandelt haben, stellt eine solche Erscheinung dar. Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. *125*, 1922, S. 47; auch P. Debye, Physica *1*, 1921, S. 362.

ν^* und ν hinauskäme. In diesem Faktor würde sich wohl eine Aktivierung des adsorbierten Moleküls in erster Näherung ausdrücken lassen.

Man sieht also, daß schon beim Übergang zu zweiatomigen Hantelmolekülen durch den Adsorptionsvorgang eine Reihe von Veränderungen am Molekül denkbar sind, welche die für die Form der Adsorptionsisotherme maßgebenden Faktoren wesentlich beeinflussen. Wenn zum Beispiel die Adsorption eine sehr starke Orientierung der adsorbierten Moleküle zur Folge hat, so ist hiedurch eine erhebliche Einschränkung der Beweglichkeit gegenüber dem freien Zustand und damit eine erhebliche Abnahme des dem einzelnen Molekül zur Verfügung stehenden Phasenvolumenanteils bedingt. Dieser Einfluß tritt zu den bereits erwähnten, vom Kraftgesetz selbst herrührenden Einflüssen noch hinzu.

Wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn man zu noch komplizierteren Molekülen übergeht, läßt sich quantitativ nicht so einfach ausdrücken und es lohnt sich wohl nur irgendwelche spezielle Fälle dann durchzudiskutieren, wenn über sie genügend experimentelles Material vorliegt.

2. Anomalien im Gebiet der verdünnten Adsorption.

Im folgenden sollen einige experimentelle Tatsachen zusammengestellt werden, aus denen uns hervorzugehen scheint, daß auch im Gebiet niedriger Belegungsdichten die einfachen, soeben zusammengestellten Formeln und die anderen in der Literatur vorkommenden, die sich von ihnen nicht sehr wesentlich unterscheiden, für die Adsorptionsvorgänge nicht ausreichen.

Es handelt sich hiebei um folgende Erscheinungen:

1. Abhängigkeit des Phasenvolumens vom Adsorptionspotential;
2. Adsorption von Gasen bei hohen Temperaturen;
3. Ansteigen der Adsorptionswärme mit der Temperatur bei niedrigen Belegungsdichten;
4. Verkleinerung des Phasenvolumens bei Aktivierung des Adsorbens;
5. Ansteigen der Adsorptionswärme im linearen Gebiet der Isothermen mit zunehmender Belegungsdichte;
6. größere Wärmetönung der Desorptionswärmen gegenüber den Adsorptionswärmen, Steigen der Adsorptionswärmen bei mehrmaliger Wiederholung des Adsorptionsvorganges.

Die erste Schwierigkeit tritt bei der Bestimmung des Adsorptionsvolumens selbst auf. Man sollte annehmen, daß nach erfolgter experimenteller Bestimmung des δ mit einem Gas an einer ausgemessenen Oberfläche mit demselben Gas unbekannte Oberflächen bestimmt werden können. Da das δ für ähnliche Gase — z. B. Propan und Propylen — nur um Bruchteile einer

Zehnerpotenz schwanken sollte, müßte man am selben Adsorbens mit verschiedenen Gasen zu annähernd den gleichen Oberflächen kommen. Das ist aber nicht der Fall, wie die Tabelle 1 zeigt, die wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Schuster[7] verdanken.

Tabelle 1.

Abhängigkeit des Adsorptionsvolumens vom Adsorptionspotential.

Gas	Q	lg Q	lg $O\delta$ pro g Adsorbens	O scheinb. *
Kieselsäuregel				
Argon	2500	3·398	—1·77	$110 \cdot 10^4$
Stickstoff	3000	3·477	—2·143	$48 \cdot 10^4$
Äthylen	7100	3·851	—3·602	$1 \cdot 7 . 10^4$
Kohlensäure . . .	7200	3·857	—3·602	$1 \cdot 7 . 10^4$
Aluminiumoxyd				
Methan	2200—3370	3 34—3 53	—1·33	$330 \cdot 10^4$
Äthan	4900	3·690	—2·52	$20 \cdot 10^4$
Äthylen	6400	3·806	—3·33	$3 \cdot 10^4$
Propan	6500	3·813	—3·73	$1 \cdot 2 . 10^4$
Propylen	9500	3·970	—4·74	$0 \cdot 12 . 10^4$

* Für $\delta = 1 . 10^{-8}$

Eine analoge Erscheinung haben Polanyi und Welke[8] an aktiver Kohle mit Schwefeldioxyd beobachtet und als Änderung der Scheindichte mit der Belegungsaffinität beschrieben.

Daraus geht hervor, daß der Phasenvolumsfaktor — im Gegensatz etwa zur Dampfdruckgleichung fester Stoffe — für die Moleküle im adsorbierten Zustand nicht einmal annähernd universell ist, sondern vom Adsorptionspotential sehr erheblich abhängt.

Wir erwähnten schon oben, daß dieser Faktor in dem Maße temperaturabhängig ist, in dem beim Adsorptionsvorgang neue oszillatorische Freiheitsgrade entstehen oder verschwinden. Thermodynamisch entspricht dies einer Differenz der spezifischen Wärmen des Systems Gas + fester Körper vor und nach dem Adsorptionsvorgang. Spezielle Formeln für eine solche Temperaturabhängigkeit erhält man außer den bereits angegebenen, wenn man mit polarisierbaren oder starren Dipolen

[7] Teilweise vorgetragen von H. Mark auf der Bunsentagung 1929 und publ. bei W. Kälberer und C. Schuster, Z. physikal. Chem. *141*, 1929, S. 270.

[8] M. Polanyi und K. Welke, Z. physikal. Chem. *132*, 1928, S. 371.

rechnet, wie es Landé, Lorenz, Jaquet und Magnus getan haben. Hiebei findet man eine erhebliche Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme, die auch experimentell besonders von A. Magnus[9] bestätigt worden ist. Die Adsorptionswärme von Kohlensäure fällt z. B. um 20 cal. pro Grad. Hiedurch wird die Extrapolierung von $O\,\delta$ aus dem log $a/\frac{1}{T}$-Diagramm, die bei gleichen Temperaturen vorgenommen wurde, willkürlich. Aber auch, wenn man die Reduktion auf $\frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{kr}}}$ vornimmt, erhält man keine übereinstimmenden Resultate. Diese statistisch völlig zu übersehende Temperaturabhängigkeit des Phasenvolumsanteiles kompliziert also zwar in dem vorliegenden Fall die Feststellung einer Anomalität, hat aber an sich nichts mit der Abhängigkeit dieses Faktors von der Bindungsfestigkeit zu tun und kann daher auch nicht zur Erklärung der letzteren dienen.

Wir sind daher gezwungen, spezielle Annahmen über die Abhängigkeit des Kraftgesetzes von der Bindungsfestigkeit zu machen, um die genannten Erscheinungen zu erklären. Feststeht aus dem Experiment auf jeden Fall eine sehr starke Änderung des Phasenvolumens des adsorbierten Stoffes mit dem Adsorptionspotential. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, haben wir zunächst — wie Fig. 2 zeigt — auf rein empirischem Weg die Gleichung

$$\lg\ O\,\delta = \frac{1}{2}\lg m + k_1 + k_2 \lg \varphi$$

entwickelt, also die Abhängigkeit des $O\,\delta$ von irgendeiner Potenz von φ angenommen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor dem lg m ist nicht ganz sicher. Aus den beiden Diagrammen lassen sich k_1 und k_2 ermitteln. Im Falle des Kieselsäuregels ist $k_1 = 10{\cdot}52$ und $k_2 = 3{\cdot}86$, im Falle des Aluminiumoxyds $k_1 = 17{\cdot}9$ und $k_2 = 5{\cdot}88$. Bei der Ermittlung bleiben die mit Methan an Al_2O_3 erhaltenen Werte außer Betracht, da hier eine sehr starke Zunahme der Adsorptionswärme mit der Belegung die Berechnung der Beziehung unmöglich machte.

Die bisher vorliegenden Messungen verlangen also, daß das Phasenvolumen mit einer relativ hohen Potenz des Adsorptionspotentials abnimmt, jedenfalls mit einer höheren als in den im Abschnitt 1 entwickelten Formeln (6) und (7). Mit dieser Abhängigkeit und mit der starken Temperaturempfindlichkeit der Adsorptionsenergie scheint uns auch zusammenzuhängen, daß bei sehr hohen Temperaturen noch so merkliche Adsorption an Katalysatoren erfolgt, daß an ihnen Reaktionen nach der nullten

[9] A. Magnus, Z. anorg. und allg. Chem. *151*, 1926, S. 150.

Ordnung verlaufen und Hemmung durch die Reaktionsprodukte bemerkbar wird (z. B. Hemmung durch N_2 beim NH_3-Zerfall [10]). Es ist ferner auffällig, daß aus Gasgemischen nicht fast aus-

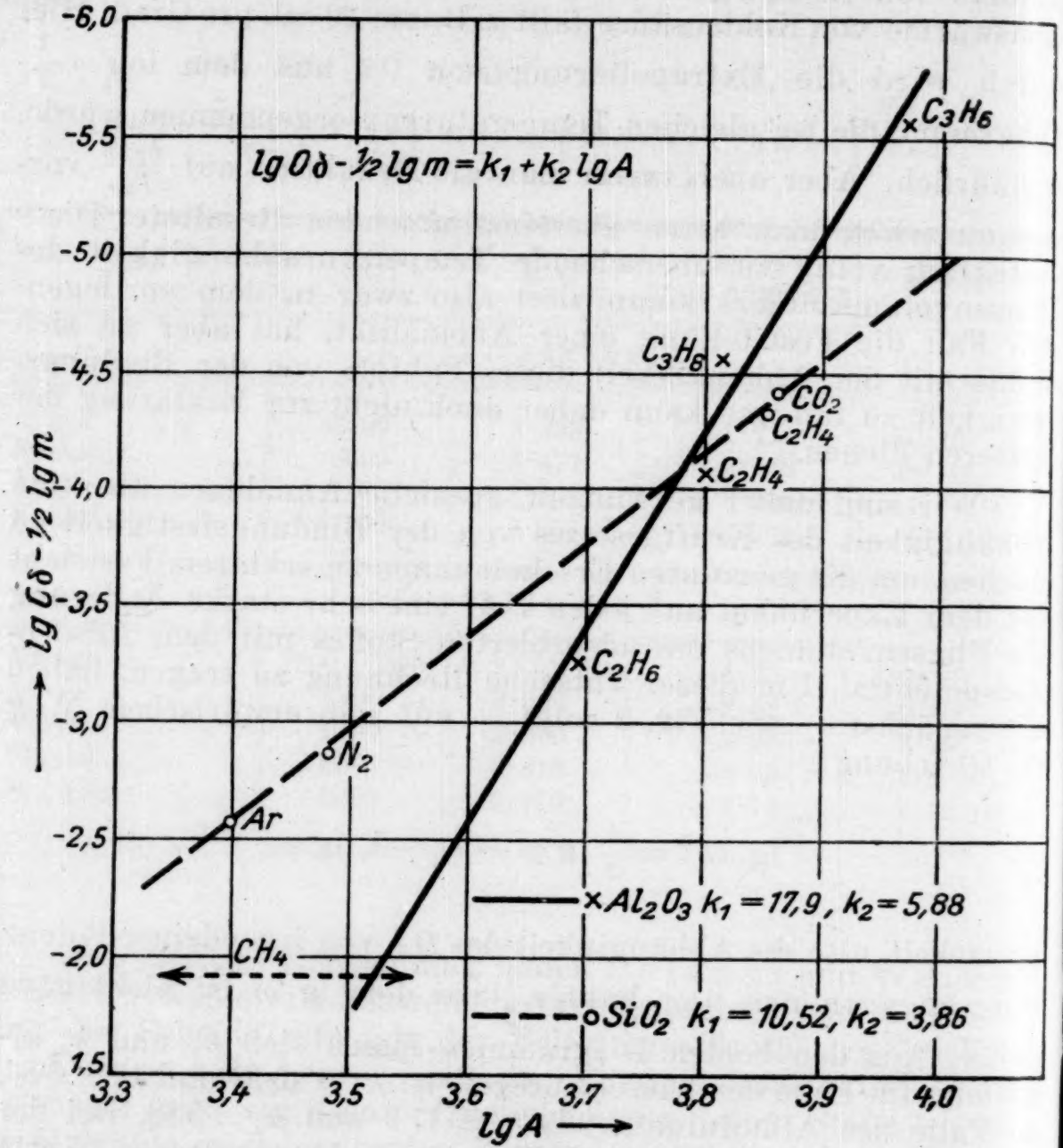


Fig. 2.

schließlich das Gas mit dem höchsten Potential adsorbiert wird, wie es nach den bisherigen theoretischen Ansätzen bei annähernd universellem Phasenvolumen der Fall sein müßte, sofern nicht der Unterschied der Adsorptionswärme sehr klein wird. Zusammenfassend wäre also zu sagen, daß die Änderung der freien Energie des Systems nicht sehr verschieden ist, je nachdem, ob eine Stelle von hoher oder eine Stelle von niedriger Aktivität belegt wird.

Durch unsere Betrachtungsweise wird noch eine weitere Be-

[10] Literatur über derartige Hemmungen siehe G. M. Schwab, Erg. d. exakten Naturw. 7, 1928, S. 276.

obachtung verständlich: das Ansteigen der differentiellen Adsorptionswärmen mit der Temperatur bei niedrigen und ein Fallen bei höheren Belegungsdichten (vgl. Fig. 3). Die Erschei-

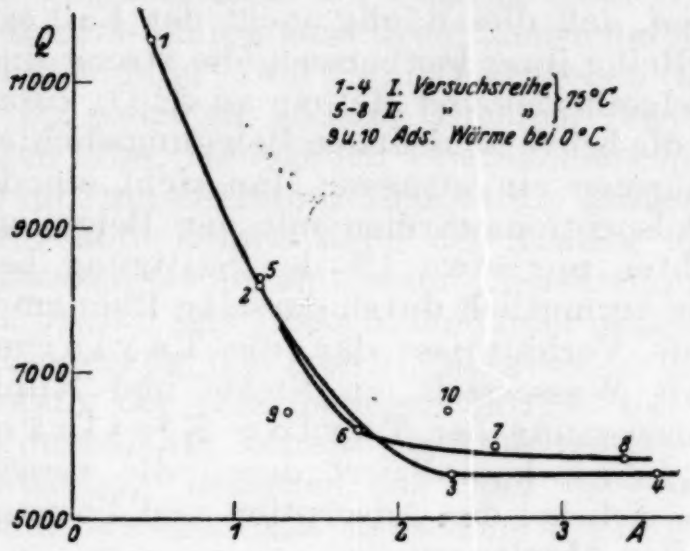


Fig. 3. Adsorptionswärme von CO_2 an Kieselsäuregel bei 75°.

nung beruht offenbar darauf, daß die Absättigung hochaktiver Gebiete bei höheren Temperaturen erst bei höheren Drucken erfolgt, die Adsorptionswärme in gleichaktiven Bezirken aber fällt, wie dies theoretisch gefordert wird.

Weiter möchten wir auf Versuche hinweisen, bei denen stark entgaste Oberflächen nach der Entgasung mit höheren Adsorptionswärmen, aber geringerem Adsorptionsvolumen adsorbieren. Auch hier hat man den Eindruck, daß die Oberflächenverkleinerung nur scheinbar ist und die Potentialkurve infolge chemischer Veränderung des Adsorbens in dem oben diskutierten Sinne verschoben wird.

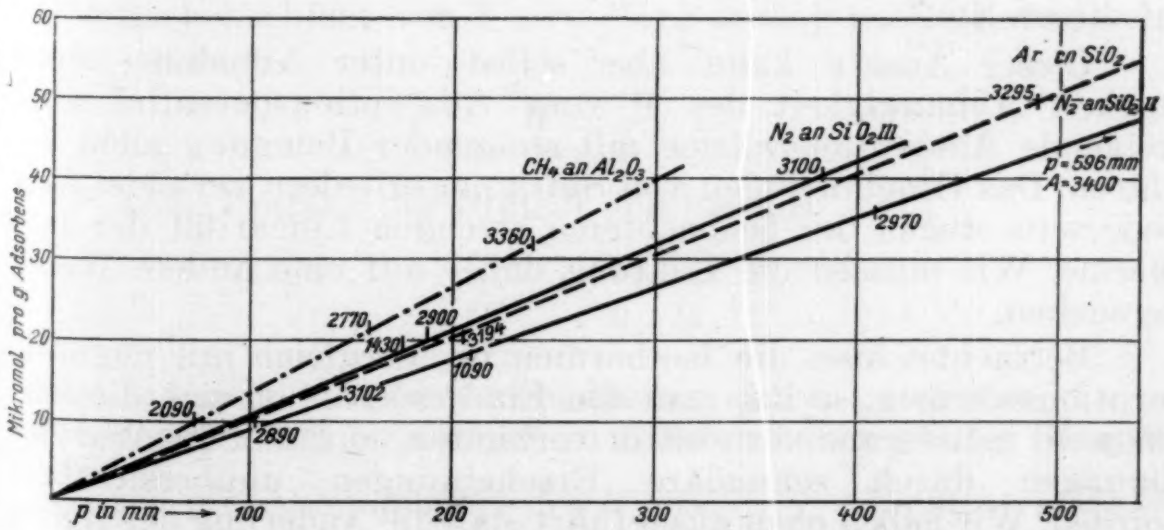


Fig. 4.

Eine weitere Schwierigkeit taucht bei der Deutung folgender Erscheinung auf: Man sollte im sogenannten linearen Gebiet

der Adsorptionsisotherme bei Annahme eines von der Konzentration unabhängigen Adsorptionsvolumens bei verschiedenen Belegungsdichten konstante Adsorptionswärmen erwarten. Von W. Kälberer und C. Schuster ist jedoch festgestellt worden, daß dies häufig nicht der Fall ist. Wir haben in Fig. 4 eine Reihe ihrer Isothermen, die streng linear sind, vermehrt um die Isotherme von Methan an Al_2O_3, zusammengestellt und an ihnen die bei verschiedenen Belegungsdichten gemessenen Adsorptionswärmen eingetragen. Man sieht ein deutliches Ansteigen der Adsorptionswärmen mit der Belegung, obwohl die Belegungsdichten nur etwa 1% der Sättigung betragen. Noch extremer, aber vermutlich durch dasselbe Phänomen verursacht, stellen sich die Verhältnisse dar, die Taylor und Kistiakowsky mit Wasserstoff an Nickel und Kupfer gefunden haben. Die Auswertung der Taylor-Kistiakowskyschen Zahlen wird jedoch kompliziert durch die verschiedenartigen Vorgänge, die sich bei der Adsorption und Lösung von Wasserstoff an Metallen überlagern.

Beiden Phänomenen ist gemeinsam, daß auch bei niedrigen Belegungsdichten nicht „zuerst" die Vorgänge verlaufen, bei denen die größte Wärmemenge frei wird.

Eine allgemeine Formel für niedrige Belegungsdichten, wie wir sie in dem von uns betrachteten linearen Gebiet der Isothermen verwenden müssen, hat nach dem oben Ausgeführten die Form:

$$\frac{Na}{Ng} = \sum_r Z_r \; \Phi\,(\varepsilon_r)\; e^{\frac{\varepsilon_r}{RT}}.$$

Z_r = Zahl der Adsorptionsstellen mit dem Adsorptionspotential ε_r.

$\Phi\,(\varepsilon_r)$ = Phasenvolumen eines Mols adsorbierter Moleküle an dieser Stelle.

Dieser Ansatz kann aber selbst unter Annahme einer starken Abhängigkeit des Φ vom Adsorptionspotential eine steigende Adsorptionswärme mit steigender Belegung nicht erklären. Das Hineinnehmen von Sättigungsgliedern verbietet sich anderseits wegen der beobachteten strengen Linearität der Isotherme. Wir müssen die Deutung daher auf eine andere Weise versuchen.

Betrachtet man die Isothermen im Vergleich mit den Adsorptionswärmen, so hat man den Eindruck, als ob sich die Isothermen meist ganz vernünftig verhielten, und nur die Wärmetönungen durch sekundäre Erscheinungen unübersichtlich würden. Wir haben oben ausgeführt, daß die Änderung der freien Energie des Systems nicht sehr verschieden ist, gleichgültig, ob wir mit hoher oder mit niedriger Adsorptionswärme adsorbieren, da das Entropieglied in starkem Maße dem Energieglied entgegenwirkt.

Bisher haben wir immer stillschweigend vorausgesetzt, daß zwischen den adsorbierten Molekülen wegen ihrer niedrigen Konzentration auf der Oberfläche keine Wechselwirkung stattfindet. Wäre dies aber doch der Fall, so müßte eine Neigung zu Molekülassoziation analog zum dreidimensionalen Raum, wo sie zur „Tröpfchenbildung" führt, auf Oberflächen die Bildung von „Pfützen", von Gebieten höherer Dichten, begünstigen. Diese Pfützen wären von homogenen Oberflächenschichten gleicher Größe durch ihre um die Randlinienenergie größere freie Energie unterschieden. Man könnte dann den Anstieg der Adsorptionswärme im linearen Gebiet mit einer Übersättigungserscheinung erklären. Zu Beginn der Adsorption findet wegen der Ähnlichkeit in der Änderung der freien Energie eine ziemlich gleichmäßige Belegung der verschiedenen aktiven Gebiete statt. Eine solche Belegungsdichte könnte aber für aktive Gebiete schon eine Übersättigung bedeuten, da hier bereits Neigung zu Pfützenbildung besteht. Aus denselben Überlegungen, wie sie Volmer[11] für Keimbildung in Dämpfen angestellt hat, kann man sehen, daß auch an Oberflächen erst eine ziemlich hohe Übersättigung eintreten muß, bevor sich stabile Keime und damit Pfützen bilden.

Die Thomsonsche Formel für den Dampfdruck kleiner Tropfen geht unter der Annahme einer einfach molekularen Schicht auf der Oberfläche über in:

$$RT \ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{\chi . M}{\vartheta . r}.$$

r ist der kritische Radius der Pfütze, also der Radius, der zu $c_r RT$ gehört. An Stelle von p haben wir $c . RT$ gesetzt, da wir nur sehr niedrige Belegungsdichten betrachten. χ = Randlinienspannung in dyn $. \delta^{-1}$, $\vartheta = d\delta$ = dem spezifischen Gewicht einer Oberflächenschicht von 1 cm^2. Ganz analog zu Volmer erhält man dann:

$$W = \frac{1}{2} \chi \, L$$

(L = Umfang der Pfütze) und hieraus

$$W = \frac{\pi \, \chi^2 \, M}{\vartheta \, R \, T \ln \frac{c_r}{c_\infty}}$$

bzw. indiziert nach den verschieden aktiven Gebieten. Da wir mit einer Dimension weniger zu rechnen haben als bei Dämpfen, ist auch die Abhängigkeit des W von $\frac{c_r}{c_\infty}$ nicht so stark wie dort, aber immerhin ausreichend, um eine ähnlich scharfe Labilitätsgrenze vorzutäuschen.

---

[11] M. Volmer und A. Weber, Z. physikal. Chem. *119*, 1926, S. 277.

Tabelle 2.

$\frac{c_r}{c_\infty}$	1·001	1·015	1·11	2	10	100	1000
r	$2{\cdot}25.10^{-5}$	$3{\cdot}75.10^{-6}$	$5{\cdot}10^{-7}$	$7{\cdot}5.10^{-8}$	$2{\cdot}25.10^{-8}$	$1{\cdot}12.10^{-8}$	$0{\cdot}75.10^{-8}$
$-\frac{W_r}{kT}$	$3{\cdot}93.10^{3}$	$6{\cdot}55{\cdot}10^{2}$	87	13	3·9	2	1·3

Hier bedeutet $\frac{c_r}{c\infty}$ die relative Übersättigung, r den kritischen Radius der Pfütze; $\frac{W_r}{kT}$ gibt einen Anhalt für die vergleichsweise Häufigkeit einer Schwankung, die die Pfützenbildung ermöglicht. Die oben angeführten Zahlen haben nur einen Wert, wenn sie untereinander verglichen werden. In Ermangelung anderer Daten wurden sie mit den Konstanten für Wasser im dreidimensionalen Raum ausgerechnet und haben daher als Absolutwerte keinen Sinn. Wir sehen jedoch den erwarteten exponentiellen Abfall von $\frac{W_r}{kT}$.

Wegen des niedrigen Dampfdruckes im Gasraum glauben wir ein Wachstum der Pfütze in den Gasraum (Linsenbildung, mehrfach-molekulare Schicht) vorläufig vernachlässigen zu können. Tritt eine solche Übersättigung und damit Keimbildung ein, so werden die Pfützen sehr schnell wachsen, und es findet eine Umorientierung der Moleküle auf der Oberfläche statt, die mit beträchtlicher Wärmetönung infolge des Transports an aktivere Stellen, aber ohne merkliche Änderung der freien Energie erfolgt [12]. Deshalb drückt sich diese Änderung für gewöhnlich auch nicht in den Isothermen aus.

Das erscheint zunächst paradox. Da sich aber die Änderung der freien Energie zusammensetzt aus der Wärmetönung und aus der geleisteten Arbeit bzw. der Erzeugung eines statistisch anders zu bewertenden Zustandes, so ist es wohl möglich, daß infolge der statistisch unwahrscheinlichen Massierung der Moleküle bei der Pfützenbildung, verbunden mit der Überführung in kleinere Schwingungsräume, trotz erheblicher Wärmeentwicklung keine Änderung der freien Energie auftritt. Zum Vergleich sei an die Kristallisation von Salzen aus ihren wässerigen Lösungen unter Wärmeabgabe erinnert. Kinetisch ist die Erscheinung so zu verstehen: Auch nach erfolgter Umordnung hat sich die für Stöße aus dem Gasraum zur Verfügung stehende Oberfläche wegen der niedrigen Belegungsdichte nicht geändert. Aber auch die Zahl der das Adsorbens verlassenden Moleküle

[12] Die Änderung durch Verlust der Randlinienenergie und eines Teils der Kondensationswärme fällt größenordnungsmäßig gegen die Adsorptionsenergie nicht ins Gewicht.

bleibt annähernd dieselbe, da natürlich auch Verdampfung aus dem Inneren der Pfütze erfolgen kann, ohne daß eine Verkleinerung derselben stattfindet, denn infolge der Aufhebung der Übersättigung erfolgt dauernd Nachlieferung von Molekülen aus der Adsorptionsschicht.

Die Verdampfunggeschwindigkeit an sich ist wegen der statistischen Gleichwertigkeit von Stellen mit hoher und mit niedriger Aktivität natürlich in beiden Bereichen ähnlich[13]. Gewiß wird der für die Pfützenbildung notwendige Grad der Übersättigung von Gas zu Gas verschieden sein, so daß sich der Effekt teils wie beim Argon über ein breites Druckgebiet erstreckt, teils aber die notwendige Übersättigung so gering wird, daß das Anfangsgebiet mit der niedrigen Adsorptionswärme gar nicht zu messen ist. Wir beziehen uns hier auf Versuche von Herrn Dr. Kälberer, der uns die Benützung in liebenswürdiger Weise gestattet hat.

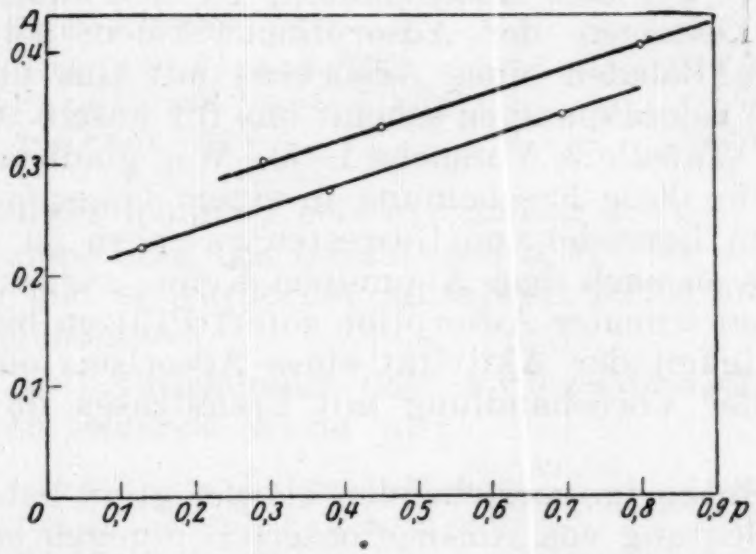


Fig. 4. Isothermen von CO_2 an Al-Folie bei 45°.

Die Fig. 4 zeigt, daß im Falle der Adsorption von Kohlensäure an Aluminium Gebiete existieren, in denen $\frac{W_r}{kT}$ offenbar so klein ist, daß auch bei ganz niedrigen Belegungsdichten starke Pfützenbildung eintritt. Es erfolgt hier sofort Besetzung der aktiven Bereiche. Die starke Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmenge spricht gleichfalls für unsere Annahme. Allerdings dürfte im letzten Falle auch keine völlige Kompensierung des Energiegliedes durch den Phasenvolumfaktor eintreten.

Eine weitere Stütze für unsere Anschauung entnehmen wir der Tatsache, daß eigentlich regelmäßig die Desorptionswärmen

[13] Da in der Gleichung für die Verdampfungsgeschwindigkeit im temperaturunabhängigen Glied der Faktor ν, also die Zahl der in der Zeiteinheit vom Adsorbens sich entfernenden Bewegungen, vorkommt, ist der Vorgang auch kinetisch gut zu verstehen.

höher sind als die Adsorptionswärmen. Wir sehen den Grund hiefür in einer in diesem Fall langsam verlaufenden Umordnung auf dem Adsorbens (vgl. Tabelle 3, Versuche 6 und 7).

Tabelle 3.

Adsorption von Argon an SiO^2-Gel bei 0°.

Nr.	P_a	P_e	A_c	A_m	Q_d	Q_i	Bemerkungen
1	0	229	0·47	21·0	—	2470	
2	0	463	1·04	46·5	—	2650	
3	0	469	1·08	48·3	—	2760	
4	0	447	1·01	45·1	—	3045	
5	0	463	1·04	46·5	—	2920	
6	463	153	0·69	30·8	3095	—	Desorption*
7	153	51	0·23	10·3	2720	—	„

* Nach Versuch 2.

Auch ein gewisser Ausspüleffekt, der sich äußert in einem langsamen Ansteigen der Adsorptionswärmen bei mehrfach wiederholtem Beladen eines Adsorbens mit Gas und hierauffolgendem Wiederabpumpen scheint uns für unsere Anschauung zu sprechen (Tabelle 3, Versuche 1—5). Wir glauben nicht, daß der Grund für diese Erscheinung in einem langsamen Säubern der aktiveren Bereiche von Gasresten zu sehen ist. Es scheint vielmehr, als ob nach dem Abpumpen Keime zurückbleiben, an denen sich bei erneuter Adsorption sofort Pfützen bilden. Auch die Abhängigkeit der Aktivität eines Adsorbens oder Katalysators von der Vorbehandlung mit Fremdgasen dürfte hieher gehören.

Wir glauben im vorstehenden klargelegt zu haben, daß die bisher zur Deutung von Adsorptionserscheinungen entwickelten theoretischen Ansätze nicht hinlangen, sondern daß in allen Adsorptionserscheinungen noch besondere Faktoren stecken, die aus der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens und aus der Natur der adsorbierten Molekel stammen, und die die Verhältnisse komplizierter gestalten, als es die bisherigen Ansätze zur Wiedergabe auch der verdünnten Adsorption annehmen.

Um diese Faktoren auszuschalten und zu studieren, müßte man an definierten Oberflächen, wie gewalzten Metallfolien oder gut spaltenden Ionenkristallen, mit einatomigen Gasen arbeiten.

Die Masse des normalen Liters von Ammoniak

Von

E. Moles und T. Batuecas

Laboratorio de Investigaciones fisicas. Phys. chem. Abt. Madrid

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Ammoniak ist vielleicht das einzige leicht handliche Gas, bei welchem das Molargewicht (bzw. das Atomgewicht vom Stickstoff), ausgehend von den besten Resultaten für das Litergewicht sowie für die Abweichung des Avogadroschen Gesetzes abnorm niedrige Werte liefert.

In der Tat liegen für das Litergewicht L_0 folgende Werte[1] vor:

Leduc (1898)	0·7719
Guye und Pintza (1905)	0·7708
Perman und Davies (1906)	0·77085
Scheuer (1914)	0·77077

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der drei letzten Werte ließ die Verwerfung des Leducschen Wertes als angemessen erscheinen und es wurde der Mittelwert 0·7708 als wahrscheinlichster angenommen.

Für die Abweichung des Avogadroschen Gesetzes, $1+\lambda$, liegen folgende Werte vor:

Lord Rayleigh (bei 9·5°) korr.	1·0140
Jaquerod und Scheuer (bei 0°)	1·0153
Maverik (bei 0°)	1·0152

Nur die zwei letzten, direkt bei 0° bestimmten Zahlen sind in Betracht genommen. Damit und bei Verwendung des modernsten Wertes für das normale Molarvolum[2] leitet sich ab:

$$M_{NH_3} = \frac{0{\cdot}7708}{1{\cdot}0153}\,22{\cdot}415 = 17{\cdot}017$$

und daraus N = 13·994 ein entschieden zu niedriger Wert.

Dieses auffallende Verhalten versuchte man zu erklären, da das Litergewicht als gut begründet betrachtet wurde, indem man den Wert von $1+\lambda$ wegen der leichten Kondensierbarkeit des Ammoniaks als unsicher ansah.

Es ist aber in neuester Zeit mehrfach darauf hingewiesen worden, daß auch bei sehr leicht kondensierbaren Gasen die

[1] Siehe Literatur in Landolt-Börnstein-Tabellen, Erg.-Bd., S. 160 und folgende.

[2] E. Moles, Z. anorg. Chem. *167*, 1927, S. 40.

Grenzdichtemethode zur Berechnung der Gasmolargewichte bei Verwendung geeigneter Maß- bzw. Rechenmethoden sehr gute Zahlen liefert [3]. Somit wäre die vorige Erklärung für das abnorm niedrige Molargewicht von Ammoniak zu verwerfen.

Anderseits haben Blanchard und Pickering neulich eine Zusammenstellung der Gasdichte und Kompressibilitäten veröffentlicht, wobei [4] angegeben wird, daß die bis jetzt noch nicht veröffentlichten, im Bureau of Standards ausgeführten Dichtemessungen von McKelvy und Taylor, sowie von Meyers und Jessup übereinstimmend zu $L_0 = 0{\cdot}7713$ für das Litergewicht von Ammoniak führen, ohne daß irgendein Grund für diesen abweichenden Wert zu finden wäre. Dagegen kommt man mit dieser Zahl und bei Verwendung des Maverikschen $1+\lambda$ zu einem normalen Wert für NH_3 und N.

Kurz darauf hat der eine von uns sämtliche Litergewichts- und Kompressibilitäts-Werte für Ammoniak einer eingehenden Kritik unterzogen [5], indem die gleichen Grundgedanken wie bei früheren kritischen Neuberechnungen angenommen wurden [6]. Es ergab sich dabei, daß die ausgezeichnete Übereinstimmung der L_0 (wie auch in anderen Fällen bestätigt) nur scheinbar war. In der Tat leiten sich nach Verwendung aller nötigen Korrekturen folgende Werte von L_0 ab:

Guye und Pintza	0·7710
Perman und Davies	0·7714
Scheuer	0·77093

Der Wert von Perman und Davies stimmt somit viel besser mit dem im Bureau of Standards gefundenen überein, als man früher denken konnte. Dagegen besteht immer noch passende Übereinstimmung zwischen den beiden anderen Werten.

Für die Abweichung des Avogadroschen Gesetzes ergab die Neuberechnung folgende Zahlen:

Jaquerod und Scheuer	$1+\lambda = 1{\cdot}01536$
Maverik	$= 1{\cdot}01532$

Mit dem Mittelwert $1+\lambda = 1{\cdot}01534$ und bei Verwendung des normalen Molarvolums 22·415 leiten sich folgende Werte für das NH_3-Molargewicht bzw. für das N-Atomgewicht ab:

Autor	L_0	$M.G.-NH_3$	$A.G-N$
Leduc	0·7719	17·040	14·017
Perman und Davies	0·7714	17·029	14·006
Bureau of Standards	0·7713	17·027	14·004
Guye und Pintza	0·7710	17·021	13·998
Scheuer	0·7709	17·018	13;995

[3] Siehe E. Wourtzel, J. chim. phys. *18*, 1920, S. 142; T. Batuecas, An. Soc. esp. Fis. Quim. *24*, 1926, S. 528; E. Moles, Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 740; Burt und Howarth, Trans. Faraday Soc. *20*, 1925, S

[4] M. S. Blanchard und S. F. Pickering, Bureau of Standards Sc. Pap. Nr. 529, 1926.

[5] E. Moles. An. Soc. esp. Fis. Quim. *24*, 1926, S. 717.

[6] E. Moles, Z. physikal. Chem. *115*, 1925, S. 61.

Als mögliche Erklärung für die niedrigen Werte kam folgende in Betracht: Wie bekannt, hält Ammoniak die letzten Wasserspuren sehr hartnäckig zurück, so daß die vollständige Trocknung sehr schwierig ist. Zu diesem Zwecke und gleichzeitig um die Pyridinbasen zu zerstören, haben Guye und Pintza sowie Scheuer Durchleiten über glühenden Kalk oder über Natriumdraht oder Natriumamid angewendet. Im ersten Fall dissoziiert das Ammoniak sehr stark, im zweiten tritt eine Wasserstoffentwicklung ein. Nun haben Larson und Black[7] bewiesen, daß die Löslichkeit von N_2 und H_2 in flüssigem Ammoniak ziemlich beträchtlich ist und anderseits fanden Mc Kelvy und Taylor[8], daß fremde Gase als Verunreinigung des Ammoniaks am schwersten zu beseitigen sind.

Kleine Spuren fest zurückgehaltenen Wasserstoffs wären somit als Ursache der niedrigen Werte bei den Messungen von Guye und Pintza und Scheuer anzunehmen.

Die Adsorption von Gasen durch die Gefäßwände ist in neuester Zeit von Burt und Mitarbeiter sowie von Crespi und Moles[9] von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht worden. Die Erscheinung ist nämlich in dem Falle von Ammoniak sehr beträchtlich und bildet eine bedeutende Fehlerquelle bei der Bestimmung von Kompressibilität und Litergewicht. Dessenungeachtet ist bis jetzt eine entsprechende Korrektur nicht eingeführt worden, weil die Versuche um die Bestimmung der Gashautbildung beim Evakuieren immer negativ ausgefallen sind. Wird dagegen die Druckänderung bei konstantem Volum (Burt) bzw. die Volumänderung bei konstantem Druck (Moles und Crespi) gemessen, so ergeben sich übereinstimmende Resultate für die Adsorption. So berechnet sich die entsprechende Korrektur auf das Litergewicht von Ammoniak bei 760 *mm* Druck und für 1 *l* fassende Kolben etwa zu $-0{\cdot}0002\,g$, d. h. 1/3850. Da beim Ammoniak Adsorption und Desorption sehr rasch erfolgen, so stellt sich bald Gleichgewicht ein und läßt sich die adsorbierte Gashaut mit einfachem Evakuieren nicht bestimmen.

Aus allen diesen Gründen erschien die Revision vom Litergewicht sowie der Kompressibilität des Ammoniaks sehr am Platze. Im folgenden geben wir die Resultate des ersten Teiles dieser Revision, d. h. den wahrscheinlichsten Wert für das Litergewicht wieder.

Darstellung des Gases. Bei der Darstellung des verwendeten Ammoniaks wurde einerseits eine Dissoziation sowie die Bildung von Wasserstoff bei der Reinigung bei passend gewählten Versuchsbedingungen sorgfältig vermieden. Anderseits

[7] A. T. Larson und Ch. A. Black, Ind. Eng. Chem. *17*, 1925, S. 715.

[8] E. C. McKelvy und C. s. Taylor, Bureau of Standards Sc. Pap. Nr. 465, 1923.

[9] Bangahm und Burt, Proc. Roy. Soc. A. *105*, 1924, S. 481; J. physic. Chem. 29, 1925, S. 113 u. 540; M. Crespi und E. Moles, An. Soc. esp. Fis. Quim. *24*, 1926, S. 210 u. 452; *25*, 1927, S. 25; *27*, 1929, S. 108.

haben wir nach möglichst verschiedenen Gasquellen gesucht, um den Einfluß der Anwesenheit von Pyridinbasen oder Kohlenwasserstoffen bestätigen zu können.

Erste Methode. Nach den Angaben von Perman und Davies läßt sich sehr reines Ammoniak bei der Zersetzung von reinem, umkristallisiertem Ammonoxalat mit Kalilauge darstellen. Wir haben Ammonoxalat (½ *g* mol) und festes Kaliumhydroxyd (1 *g* mol) in einen Gasentwicklungskolben eingeführt, den Kolben zugeschmolzen und evakuiert und dann reines, frisch ausgekochtes, destilliertes Wasser mittels eines Hahntrichters sorgfältig zugelassen. Das entwickelte Gas wurde durch einen Kühler (Eis + Kochsalz) über mit Kalipastillen und mit frisch ausgekühltem Kalk gefüllte Trockenröhren geleitet und sodann kondensiert. Dann wurde das Gas mehrere Male über mit Bariumoxyd gefüllten Röhren fraktioniert und danach nochmals einer fraktionierten Destillation mit Durchperlen im flüssigen NH_3 unterzogen. Sämtliche Apparatenteile waren selbstverständlich aus Glas und zusammengeschmolzen.

Vorversuche mit Aluminiumoxyd bei 400° und mit Magnesiumperchlorat als Trockenmittel ergaben wenig zufriedenstellende Resultate.

Zweite Methode. Es kam reines synthetisches Ammoniak (aus der S. I. N.-Fabrik in Flix, Tarragona, in zuvorkommender Weise von unserem Kollegen Herrn Dr. Miravalles geliefert), zur Verwendung. Das Gas wird mittels elektrolytischen Wasserstoffs dargestellt, so daß organische Verunreinigungen irgendwelcher Art völlig ausgeschlossen blieben. Dagegen könnte man Spuren gelöster Gase vermuten. Die mit Manometer und Ventil versehene Gasbombe wurde mit einem starken Gummischlauch, der äußerlich mit Pizein überzogen und mit einer Drahtschlinge festgebunden war, völlig dicht mit dem Glasapparat verbunden. Das Gas wurde über festem Kali, geglühtem Kalk und über Bariumoxyd gereinigt, sodann kondensiert und fraktioniert.

Dritte Methode. Reines, von Kahlbaum bezogenes Magnesiumnitrid wurde in einen Glaskolben eingefüllt und mit langsam zugelassenem Wasserdampf im Vakuum der Hydrolyse unterworfen. Das ganz regelmäßig entwickelte Gas wurde wie früher gereinigt und fraktioniert. Guye und Pintza haben auch Ammoniak nach dieser Reaktion dargestellt und dabei die Vermutung geäußert, es sollten sich dabei schwerere organische Basen sowie Kohlenwasserstoffe bilden. Es war interessant zu untersuchen, wie weit diese Vermutung sich bestätigen ließ.

Physikalische Reinigung. — Trocknung. Die physikalische Reinigung bestand hauptsächlich in wiederholter Fraktionierung mit zwischengeschaltetem Durchperlen des Gases im flüssigen Ammoniak. Die Einzelheiten dieser Fraktionierung

sind so oft ausführlich beschrieben, daß von einer Wiederholung derselben hier abgesehen werden kann.

Wir möchten dagegen über die Darstellung von ganz trockenem Ammoniak etwas ausführlicher berichten. Wie oben angegeben, lassen sich die letzten Spuren Feuchtigkeit sehr schwer beseitigen. Außer metallischem Natrium (welches den Nachteil der Wasserstoffentwicklung hat) haben wir allerlei Trockenmittel verwendet. Zunächst konnten wir bestätigen, daß gewöhnliches, käufliches P_2O_5 (rein, von Kahlbaum bezogen) unter starker Wärmeentwicklung mit dem Gas reagiert. Die stark zusammengezogene Masse zeigte eine braunrote Farbe. Es bleibt immerhin eine beträchtliche Menge nicht absorbierten Gases, die zur Dichtemessung verwendet wurde.

Bei den Versuchsreihen 3, 4 und 5 wurde das Gas über ausgeglühtem Kalk kondensiert und dann fraktioniert. Bei den Versuchsreihen 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 und 17 wurde das Ammonik über gereinigtem P_2O_5 getrocknet. Die Reinigung des P_2O_5 geschah durch Umsublimieren bei etwa 300° im geschlossenen Glasapparat in einem ganz trockenen Sauerstoffstrom. Das reine, schneeweiße umsublimierte P_2O_5 wurde direkt bei der Reinigung in die Kondensationsampullen eingefüllt, so daß es niemals mit der Atmosphäre in Berührung kam. Wie schon von Bangahm und Burt beobachtet wurde, reagiert das reine, ziemlich trockene Ammoniakgas mit einem P_2O_5 sehr schwach. Es wird nach wiederholter Verwendung nur eine partielle Umwandlung des flockigen in glasiges P_2O_5 beobachtet, aber ohne irgendeinen Farbenstich.

Dichtekolben. Zur Bestimmung des normalen Litergewichtes dienten drei verschiedene, genau kalibrierte Glaskolben, die mit Gegengewichten von gleichem Material und beinahe dem gleichen Volum (bis 0·1 *ml*) und gleicher äußerer Oberfläche versehen waren. Die Konstanten dieser Kolben waren folgende:

Bezeichnung	Volum	Kontraktion b. Evakuieren
N—3	772·58 *ml*	0·00008 *g*
2	646·86 *ml*	0·00009 *g*
G	1006·71 *ml*	0·00013 *g*

Der Kolben *N*—3 wurde früher bei der Untersuchung von Methylchlorid und Methyloxyd verwendet.

Die Einzelheiten über Kalibrierung und Kontraktionsbestimmung findet man in den a. a. O. zitierten Abhandlungen [10].

Vakuumpumpe. Als Vorvakuum wurde immer im Laufe dieser Untersuchung eine Gaede-Ölpumpe verwendet, die sehr leicht ein Vakuum bis 0·1 *mm* zu erreichen erlaubte. Außerdem wurde eine stählerne Quecksilberdampfpumpe, gleichfalls nach Gaedemodell, zum Evakuieren bis auf einige Tausendstelmillimeter gebraucht.

[10] Siehe z. B. E. Moles, a. a. O.

Waage und Gewichte. Es sind im Laufe dieser Untersuchung zwei verschiedene Waagen gebraucht worden: eine von Sartorius, die auch bei den Untersuchungen über CH_3Cl und $(CH_3)_2O$ gedient hatte, und dann eine ausgezeichnete Waage von Kaiser & Sievers (Hamburg) mit Fernrohrablesung, empfindlich bis 0·01 *mg* bei einer Belastung von 200 *g*. Als Gewichtssatz wurde ein geeichter Satz von Scholl (Genf) im Laboratorium nochmals geprüft (Richardschen Methode) und bei mehreren früheren Wägungen verwendet.

Druckmessung. Sie wurde auf einem Mano-Barometer von 23 *mm* innerem Durchmesser mittels eines Kathetometers der Société Genevoise d'Instruments de Physique über einem normalen Meterstab aus Invar abgelesen. Die Genauigkeit erreichte immer 0·02 *mm*.

Ausführung der Messungen. Die Füllung der kalibrierten Dichtekolben mit dem gereinigten, trockenen Gas geschah bei 0° (schmelzendem Eis) mit allen bei diesen Arbeiten vorgeschriebenen Kautelen. Wir möchten nochmals betonen, daß Kolben und Gegengewicht genau die gleiche Behandlung bei sämtlichen Messungen erfahren haben, daß das Leergewicht als Mittel der Gewichte vor und nach der Einfüllung angenommen ist.

Resultate. Anbei geben wir die Resultate unserer Bestimmungen des Litergewichtes wieder. Weitere Einzelheiten sollen später an anderer Stelle erscheinen.

Es wird hier von den vorläufigen Reihen abgesehen. Bei der Reihe VIII und dem Kolben *N*—3 der Reihe XI war die Dichtung schlecht, so daß etwas Luft eingedrungen ist. In der Tabelle sind außer der Bezeichnung des Kolbens P_0 der korrigierte Einfüllungsdruck, S das Gasgewicht, L_b das unkorrigierte Leitergewicht, L_0 das korrigierte normale Litergewicht.

Reihe	Kolben	P_0	S	L_b	L_0
		Erste Darstellungsmethode			
VI	*N*—3	760·12	0·58419	0·77145	0·77194
	N		0·49883	0·77103	0·77151
VII	*N*—3	745·21	0·58419	0·77116	0·77188
	N		0·48928	0·77140	0·77211
IX	*N*—3	743·12	0·58211	0·77058	0·77133
	N		0·48767	0·77103	0·77179
X	*N*—3	784·36	0·61529	0·77168	0·77180
	N		0·51523	0·77177	0·77189
XI	*N*	762·31	0·50051	0·77141	0·77187
XII	*N*—3	746·29	0·58507	0·77120	0·77190
	N		0·48972	0·77098	0·77170
XIII	*N*—3	775·73	0·60864	0·77180	0·77204
	N		0·50976	0·77207	0·77233

Zweite Darstellungsmethode

XIV	N—3	760·57	0·59603	0·77090	0·77138
	N		0·49947	0·77157	0·77206
XV	N—3	780·71	0·61218	0·77156	0·77173
	N		0·51287	0·77203	0·77228
XVI	N—3	755·68	0·59262	0·77145	0·77200
	N		0·49578	0·77082	0·77140
XVII	N—3	766·95	0·60131	0·77126	0·77164
	N		0·50375	0·77170	0·77209
XVIII	N—3	767·64	0·60199	0·77144	0·77181
	N		0·50424	0·77176	0·77214

Dritte Darstellungsmethode

XIX	G	755·85	0·77288	0·77125	0·77187
XX	G	763·91	0·78122	0·77135	0·77183
XXI	G	762·78	0·78033	0·77161	0·77211
	N—3		0·59838	0·77170	0·77215
XXII	G	754·06	0·77115	0·77125	0·77188
	N—3		0·59123	0·77130	0·77188
XXIII	G	759·95	0·77750	0·77167	0·77224
	N—3		0·59607	0·77158	0·77207

Mittelwerte:

1. Methode . . . . . 0·77185 (13 Messungen)
2. „ . . . . . 0·77185 (10 „)
3. „ . . . . . 0·77200 (8 „)

Kolben N—3 . . . . . 0·77182 (14 Werte)
„ N . . . . . 0·77193 (12 „)
„ G . . . . . 0·77199 (5 „)

Allgemeiner Mittelwert

$$L_0 = 0{\cdot}77190$$

Die Übereinstimmung sowohl nach Darstellungsmethode wie nach Kolben ist eine sehr befriedigende, so daß die Anwesenheit von Verunreinigungen (schwerere oder leichtere wie Ammoniak) sowie von systematischen Fehlern ausgeschlossen erscheint.

Es ist noch die Korrektur wegen der Adsorption durch die Gefäßwände einzuführen. Nach den Messungen von Crespi und Moles ist diese Korrektion bei 760 *mm* und für Kolben der obigen Fassung im Mittel $-0{\cdot}0002\,g$. Somit wäre der korrigierte Wert als rund $L_0 = \mathbf{0{\cdot}77170}$ anzunehmen.

Dieser Wert ist mit dem von Leduc bestimmten identisch und fällt beträchtlich höher wie sämtliche andere Werte aus.

Messungen des Litergewichtes bei Drucken unter einer Atmosphäre, die jetzt beinahe abgeschlossen sind, werden uns die genaue Berechnung von $1+\lambda$ erlauben, und so werden wir bald auch einen genauen Wert für das Molargewicht von NH_3 bzw. für das Atomgewicht von N_2 wiedergeben können.

Dampfdrucke des Quecksilbers und einiger Quecksilberverbindungen bei niedrigen Temperaturen

Von

Alfred Stock und Wilhelm Zimmermann

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Tatsache, daß schon winzige Quecksilberdampfmengen bei langer Einwirkung Gesundheitsstörungen verursachen, machte für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet die genaue Feststellung der Sättigungsdrucke des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen, auch unterhalb 0°, wünschenswert, damit man z. B. jederzeit Luft von bekanntem kleinen Quecksilbergehalt herstellen kann. Das bisherige Schrifttum gibt hiefür keine genügende Auskunft.

Bei der Kleinheit der in Frage kommenden Tensionen — bei 0° Größenordnung 10^{-4} *mm* — versagt die unmittelbare manometrische Messung, wenn sie auch gelegentlich versucht wurde (3)[1]. Morley (10) und Pfaundler (11) sättigten einen Gasstrom mit Quecksilber und ermittelten den Quecksilbergehalt aus dem Gewichtsverlust des Sättigungsgefäßes oder nach Bindung des Quecksilbers an Blattsilber; ihre Versuche erstreckten sich nach unten bis +15° ($8{\cdot}1 . 10^{-4}$ *mm*). Knudsen (6) ließ in einem evakuierten Glasapparat bei der Versuchstemperatur gesättigten Quecksilberdampf durch eine kleine Öffnung bekannter Größe eine bestimmte Zeit lang in einen gekühlten Raum einströmen und bestimmte das kondensierte Quecksilber in einer Kapillare; er fand die 0°-Tension $1{\cdot}846(^{-4})$ *mm*[2]. Egerton (1) wiederholte auf Veranlassung von Nernst die Messungen mit Öffnungen aus Platin, Eisen und Quarz; Ergebnis: 0° $1{\cdot}89(^{-4})$ *mm*, + 15·5° $6{\cdot}46(^{-4})$ *mm*. Knudsen leitete später (7) die 0°-Tension auch auf Grund der Wärmebewegung der Moleküle aus der Bewegung einer vom Quecksilberdampf getroffenen Platte ab: $2{\cdot}2(^{-4})$ *mm*. Desselben „absoluten Manometers" bediente sich Hill (5); er kam zu $3{\cdot}5(^{-4})$ *mm* für 0°. Haber und Kerschbaum (2) berechneten die Dampfdrucke aus dem Abklingen eines schwingenden Quarzfadens; sie fanden für +17°, die niedrigste von ihnen benutzte Temperatur, $7{\cdot}8(^{-4})$ und $1{\cdot}01(^{-3})$ *mm*. Volmer und Estermann (13) bestimmten die kleinen verdampften Quecksilbermengen, indem sie diese kondensierten und

[1] Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Schriftenverzeichnis am Schluß.

[2] Im folgenden wird nur der Exponent der Zehnerpotenz in Klammern angeführt.

die elektrische Leitfähigkeit des Beschlages maßen; unter Zugrundelegung des ersten 0°-Wertes von Knudsen ($1{\cdot}846(^{-4})$ *mm*) fanden sie für —20° $2{\cdot}12(^{-5})$ *mm*, für —64° $4{\cdot}107(^{-8})$ *mm*. Von derselben Knudsenschen Zahl für 0° ausgehend, leitete Poindexter (12) aus der Änderung der Ionisation des Quecksilberdampfes den Sättigungsdruck für —20·5° zu $1{\cdot}84(^{-5})$ *mm*, für —63·7° zu $1{\cdot}56(^{-8})$ *mm* ab.

Eine weitere Reihe von Arbeiten berechnete aus den bei höheren Temperaturen manometrisch bestimmten Tensionen Dampfdruckformeln und wendete diese auf tiefe Temperaturen an. So kam H. Hertz (4), der die Tensionen oberhalb +40° bestimmte (40° : $6{\cdot}3(^{-3})$ *mm*), zur Gleichung

$$\log p = 10{\cdot}59271 - 0{\cdot}847 \log T - \frac{3342}{T},$$

Menzies (9) mit Benutzung anderer Tensionswerte zu

$$\log p = 9{\cdot}957094 - 0{\cdot}665240 \log T - \frac{3283{\cdot}92}{T}.$$

Van Laar (8) stellte neuerdings die Dampfdruckgleichung auf:

$$\log p = 7{\cdot}985 - \frac{3167{\cdot}0}{T} - 0{\cdot}000135\, T;$$

sie liefert für 0° $p = 2{\cdot}25(^{-4})$ *mm*.

Diese Gleichungen befriedigen mehr oder minder in dem Temperaturgebiet, dem die der Berechnung zugrunde gelegten Tensionen entstammen. Ihre Anwendung zu Extrapolationen für niedrige Temperaturen ist wegen der Änderungen der spezifischen Wärmen unsicher. Wie unten gezeigt wird, stimmen dort Versuch und Berechnung nicht mehr miteinander überein.

Bei unseren Versuchen wurde eine größere Luftmenge bei Atmosphärendruck mit Quecksilberdampf gesättigt, das Quecksilber durch Kühlen mit flüssiger Luft quantitativ kondensiert und nach Überführen in Quecksilber(II)-chlorid analytisch bestimmt. Die mit Natronkalk und Kalziumchlorid vorbehandelte Luft durchstrich zunächst ein „Übersättigungsgefäß“ [3], in dem sie sich bei höherer Temperatur mit Quecksilber sättigte, dann das auf der Versuchstemperatur (+10°, 0°, —20°, —60°) gehaltene [4] „Sättigungsgefäß [5], weiter das in flüssiger Luft stehende „Kondensationsgefäß“ (zwei hintereinander geschaltete U-Rohre von je 125 cm^3 Inhalt [6]) und schließlich eine geeichte Gasuhr. An allen Verbindungsstellen stieß Glas an Glas, so daß eine Bindung von Quecksilber durch Schwefel des Gummis vermieden wurde.

[3] Drei in einem Thermostaten befindliche Kolben mit flachen quecksilberbedeckten Böden. Die Luft wurde dicht über die Quecksilberflächen geleitet; Eintauchen der Zuleitungsrohre erwies sich wegen der dabei unvermeidlichen Druckschwankungen als untunlich.

[4] Temperaturmessung mit Tensionsthermometer; vgl. Stock, Z. Elektrochem. 29, 1923, S. 354.

[5] Vier Kugeln von je 50 cm^3 Inhalt; Zu- und Ableitungsrohre so angebracht, daß eine kräftige Durchmischung und eine möglichst wirksame Berührung des Luftstromes mit den gekühlten Wandungen erzielt wurden.

[6] Gelegentliche Prüfung durch Hinterschalten eines zweiten Kondensationsgefäßes zeigte, daß die Kondensation schon im ersten quantitativ erfolgte.

Das Quecksilber wurde mit Chlorwasser aufgenommen, elektrolytisch auf einem Golddraht niedergeschlagen[7] und gewogen, manchmal noch hinterher vom Gold abdestilliert und kolorimetrisch mit Diphenylkarbazon bestimmt[8]. Bei den kleinsten Mengen beschränkten wir uns auf die Kolorimetrie; doch erfolgte auch dann die erste Abscheidung des Quecksilbers elektrolytisch auf Gold, wodurch sich die Genauigkeit der Analyse gegenüber der einfachen Ausfällung auf Kupferdraht steigern ließ. Das kürzlich für die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen von J. Bodnár und E. Szép[9] empfohlene Verfahren, das auf der Vereinigung des Quecksilbers zu einem Tropfen und dessen mikrometrischer Messung beruht, wurde uns erst gegen Abschluß der Versuche bekannt und ist von uns noch nicht genügend erprobt.

Messungsergebnisse: Es bedeuten *A* Temperatur des „Übersättigungsgefäßes", *B* diejenige des „Sättigungsgefäßes", *C* die Luftmengen (18°), *D* die Liter Luft je Stunde, *E* die gefundene Quecksilbermenge (* = kolorimetrisch bestimmt), *F* den aus *C* und *E* berechneten Quecksilber-Sättigungsdruck[10].

A	*B*	*C*	*D*		*E*		*F*	
+70°	+10°	100 *l*	40 *l*/Stde.		0·607 *mg*		0·000549 *mm*	
+70°	+10°	100 „	50 „		0·608 „		0·000550 „	
+50°	0°	337 *l*	30 *l*/Stde.		0·667 *mg*		0·000179 *mm*	
+50°	0°	720 „	40 „	1·428 *mg*	1·428 „	*	0·000179 „	
+50°	0°	480 „	45 „		0·950 „		0·000179 „	
+45°	0°	1020 „	50 „		2·014 „		0·000179 „	
+55°	0°	400 „	60 „	0·791 „	0·7918 „	*	0·000179 „	
+45°	0°	416 „	65 „	0·825 „	0·8255 „	*	0·000179 „	
+30°	−20°	715 *l*	35 *l*/Stde.	0·257 *mg*	0·2581 *mg*	*	0·0000325 *mm*	
+50°	−20°	542 „	40 „		0·200 „		0·0000334 „	
+30°	−20°	542 „	50 „		0·196 „		0·0000327 „	
+30°	−20°	591 „	50 „		0·213 „		0·0000326 „	
+30°	−20°	535 „	60 „	0·196 „	0·1967 „	*	0·0000332 „	

---

[7] Vgl. A. Stock und R. Heller, Z. ang. Chem. *39*, 1926, S. 466.

[8] A. Stock und W. Zimmermann, Z. ang. Chem. *41*, 1928, S. 547

[9] Biochem. Ztschr. *205*, 1929, S. 219.

[10] Nach der von Herrn Dr. Egon Wiberg abgeleiteten Formel $F = \text{Konst.} \frac{E}{C}$. Setzt man in die allgemeine Gasgleichung

$$p = \frac{g \,.\, R \,.\, T}{v \,.\, M}$$

(p = Hg-Dampfdruck im Sättigungsgefäß: $g = mg$ Hg-Gewicht; R = allgemeine Gaskonstante; T = Sättigungstemperatur absol.; v = Volum des Hg-Dampfes im Sättigungsgefäß; M = Milli-Molekulargewicht des Hg-Dampfes)

$$v = \frac{v_1 \, T}{T_1}$$

(v = Luftvolum; T_1 = Meßtemperatur absol.) ein, so erhält man die Gleichung

$$p = \frac{R \, T_1}{M} \cdot \frac{g}{v_1},$$

d. i. $F = 0{\cdot}09048 \frac{E}{C}$.

A	*B*	*C*	*D*		*E*		*F*	
+30°	—60°	600 *l*	30 *l*/Stde.		0·033	*mg*	0·0000050	*mm*
+30°	—60°	509 „	40 „		0·027	„	0·0000048	„
+50°	—60°	600 „	50 „	0·031 *mg*	0·0318	„ *	0·0000047	„
+40°	—60°	800 „	60 „	0·045 „	0·0449	„ *	0·0000051	„
+25°	—60°	480 „	80 „	0·025 „	0·0259	„ *	0·0000047	„

Für die Zuverlässigkeit der gefundenen Zahlen sprechen das übereinstimmende Ergebnis von Wägung und Kolorimetrie bei der Quecksilberbestimmung und die Konstanz der Tensionszahlen bei stark wechselnden Luftströmungsgeschwindigkeiten. Die von uns gefundenen Tensionswerte sind bei —20° schon wesentlich, bei —60° um fast zwei Zehnerpotenzen höher als die bisher im Schrifttum aufgeführten oder nach den angegebenen Tensionsgleichungen zu errechnenden. Zu berücksichtigen ist, daß das Quecksilber bei —60° fest ist; sein Sättigungsdruck müßte also eigentlich noch niedriger sein, als er aus den für die unterkühlte flüssige Form geltenden Dampfdruckformeln zu berechnen ist. Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung unserer und der anderen Tensionszahlen; an letzter Stelle sind die nach der Nernstschen Näherungsformel berechneten [11] Zahlen angeführt.

	+10°	0°	—20°	—60°
Unsere Werte:	5·50 (—4) *mm*	1·79 (—4) *mm*	3·3 (—5) *mm*	4·9 (—6) *mm*
Berechnet n. Hertz (4) ..	5·10 (—4) „	1·94 (—4) „	2·2 (—5) „	8·5 (—8) „
„ „ Knudsen (6)	4·85 (—4) „	1·84 (—4) „	2·1 (—5) „	8·1 (—8) „
„ „ Menzies (9)	5·27 (—4) „	2·04 (—4) „	2·4 (—5) „	9·8 (—8) „
„ „ van Laar (8)	5·70 (—4) „	2·22 (—4) „	2·7 (—5) „	1·2 (—7) „
„ „ d. Nernstsch. Näher.-Formel	5·94 (—4) „	2·34 (—4) „	2·9 (—5) „	1·4 (—7) „

Auch die auf Umwegen experimentell bestimmten Tensionen für die tiefsten Temperaturen (Volmer und Estermann (13) —20° 2·1(⁻⁵) *mm*, —64° 4·1(⁻⁸) *mm*; Poindexter (12) —20·5° 1·8(⁻⁵) *mm*,— 63·7° 1·6(⁻⁸) *mm*) weichen von unseren Zahlen in ähnlicher Weise ab.

Anhangsweise haben wir noch einige Messungen der 0°-Tensionen von Quecksilber(II)-Chlorid, -Jodid, -Oxyd und -Sulfid vorgenommen [12]. Versuchsanordnung entsprechend der oben beschriebenen. Präparate „puriss. Merck"; HgS aus reinstem $HgCl_2$ durch Fällen mit H_2S. Es wurden je zwei Versuche mit demselben Präparat ausgeführt, das für den zweiten im „Übersättigungsgefäß" blieb; Tensionsunterschiede ergaben sich dabei nicht. Die Kondensate enthielten augenscheinlich kein Queck-

[11] Aus den Tensionen 82·08 *mm* für 253·87°; 586·76 *mm* für 342·61°; 2624·3 *mm* für 434·33° (Menzies [9]) berechnet:

$$\log p = -\frac{2997.3}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}00093818\, T + 3{\cdot}3320.$$

[12] Die vorhandenen Angaben beziehen sich nur auf höhere Temperaturen. K. Stelzner und G. Niederschulte (Verh. d. D. Physik. Ges. 7, 1905, S. 159) fanden für 100° bei $HgCl_2$ 0·1 *mm* (60° 3·0 (⁻³) *mm*), HgJ_2 2·3 (⁻²) *mm*, $HgBr_2$ 9·0 (⁻²) *mm*, HgCl 8·9 (⁻³) *mm*; J. Rinse (Rec. trav. chim. Pays-Bas 47, 1928, S. 28 und 33) bei HgS für 333° 1·1 *mm*, für 651° 2385 *mm*, bei HgJ_2 für 130° 0·2 *mm*, für 347° 684 *mm*.

silber, sondern bestanden aus den Ausgangsstoffen. Die nachstehende, der obigen Tabelle entsprechende Zusammenstellung gibt unter *E* die Menge des in der sublimierten Verbindung enthaltenen Quecksilbers. *F*, die daraus wie oben berechnete Quecksilbertension, ist zugleich die Tension der betreffenden Verbindung, wobei vorausgesetzt ist, daß der Dampf aus einfachen Molekülen besteht.

	A	*B*	*C*	*D*		*E*	*F*
$HgCl_2$	+50°	0°	1200 *l*	40 *l*/Stde.		0·0145 *mg**	0·0000011 *mm*
	+50°	0°	751 „	60 „		0·0091 „ *	0·0000011 „
HgJ_2	+50°	0°	1125 *l*	40 *l*/Stde.		0·0043 *mg**	0·00000035 *mm*
	+50°	0°	956 „	60 „		0·0036 „ *	0·00000034 „
HgO	+50°	0°	1446 *l*	50 *l*/Stde.	0·064 *mg*	0·0649 *mg**	0·0000040 *mm*
	+50°	0°	1239 „	60 „	0·057 „	0·0570 „ *	0·0000042 „
HgS	+50°	0°	1354 *l*	60 *l*/Stde.	nicht nachweisbar[13]		—
	+70°	0°	2010 „	60 „	eben qualitativ nachweisbar[14]		—

Die Flüchtigkeit nimmt also in der Folge HgO — $HgCl_2$ — HgJ_2 — HgS ab. Bei den drei ersten ist sie noch so groß, daß die Dämpfe, sofern sie sich physiologisch ähnlich verhalten wie Quecksilberdampf gleicher Konzentration, bei langer Einwirkung die Gesundheit schädigen können (was für Sublimat wiederholt nachgewiesen ist). Das Sulfid hat einen zu kleinen Dampfdruck, als daß es bei Zimmertemperatur Gesundheitsstörungen befürchten ließe. In diese Form muß man Quecksilberdampf zu verwandeln suchen, wenn man ihn unschädlich machen will.

Wir danken der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und Fräulein Hertha Rothermel für ihre Hilfe bei den Analysen.

Literaturverzeichnis.

1. A. C. Egerton, Phil. Mag. *33*, 1917, S. 39.
2. F. Haber und F. Kerschbaum, Z. Elektrochem. *20*, 1914, S. 296.
3. E. B. Hagen, Ann. Physik *16*, 1882, S. 610.
4. H. Hertz, Ann. Physik *17*, 1882, S. 193.
5. C. F. Hill, Physical Rev. *18*, 1921. S. 113.
6. M. Knudsen, Ann. Physik *29*, 1909, S. 179.
7. M. Knudsen, Ann. Physik *32*, 1910, S. 809.
8. J. J. van Laar, Z. ang. Chemie *171*, 1928, S. 72.
9. A. W. C. Menzies, Z. physikal. Chem. *130*, 1927, S. 90.
10. E. W. Morley, Z. physikal. Chem. *49*, 1904, S. 100.
11. L. Pfaundler, Ann. Physik *63*, 1897, S. 36.
12. F. E. Poindexter, Physical Rev. *26*, 1925, S. 859.
13. M. Volmer und J. Estermann, Ztschr. Physik *7*, 1921, S. 1.

[13] Grenze der Nachweisbarkeit: etwa $5 \cdot 10^{-6}$ *mg* Hg.
[14] Unter 10^{-5} *mg* Hg.

Zur Kenntnis der Razemisierung I.
Über Razemisierung halogensubstituierter Ester

Von

Theodor Wagner-Jauregg

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

A. Kinetik [1].

Das Razemisierungsbestreben vieler optisch aktiver Stoffe ist so groß, daß sie schon bei mäßig erhöhter Temperatur unter Zusatz geeigneter Katalysatoren inaktiviert werden. Im Brombernsteinsäureester fand P. Walden [2] einen Stoff, der anscheinend spontan, ohne Katalysator, sein Drehungsvermögen verliert. In einigen Lösungsmitteln, wie Azeton, Benzylzyanid, Azetophenon und anderen, so rasch, daß diese „Auto"-Razemisation genannte Erscheinung bereits nach kurzer Zeit bemerkbar ist [3].

Ich konnte zeigen, daß diese Autorazemisierung bedingt ist durch Spuren von Bromwasserstoff, welche der Brombernsteinsäureester enthält [4]. Die für verschiedene Lösungsmittel angegebenen Razemisierungskonstanten [5] sind nicht charakteristisch für ganz reinen Ester, sondern wechseln von Präparat zu Präparat, je nach zufälligem Gehalt an Bromwasserstoff [6].

Die Entfernung der letzten Reste von Bromwasserstoff gelang weitgehend durch Hochvakuumdestillation. Ein durch zweimalige Vakuumdestillation, Schütteln der Azetonlösung mit Tierkohle und nochmalige Hochvakuumdestillation gereinigter Brombernsteinsäuredimethylester zeigte bei 4½stündigem Erhitzen auf 52° in Azetonlösung in zugeschmolzener Glasampulle bloß eine Drehungsabnahme von $a_D = 3{\cdot}13°$ auf $a_D = 3{\cdot}05°$ (2·5%),

[1] Vorläufige Mitteilung; R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, Naturwiss. 17, 1929, S. 103.

[2] Ber. D. ch. G. *31*, 1898, S. 1416.

[3] Weitere Fälle von Autorazemisierung siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden d. org. Ch., Bd. II, 3. Aufl., Leipzig 1925, S. 1095.

[4] Abgesehen davon, daß diese von der Darstellung (aus Äpfelsäureester und Phosphorpentabromid) herrühren können, erfolgt bei der Vakuumdestillation des Brombernsteinsäureesters in geringem Maße thermische Zersetzung in HBr und Fumarsäureester, dessen Kristalle sich im Vor- und Nachlaufe ausscheiden.

[5] P. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, Braunschweig 1919, S. 180.

[6] Im allgemeinen besaßen meine Esterpräparate niedrigere Razemisierungskonstanten, als nach den Angaben P. Waldens zu erwarten war.

also fast keine Razemisierung[7]. (In den Versuchen P. Waldens, loc. cit. 5, S. 177, nahm die Drehung in der gleichen Zeit bei 50° um etwa 39% ab.)

Spurenkatalytische Razemisation in Azeton.

Nicht nur Bromwasserstoff, sondern auch andere Bromide, überhaupt Halogenionen[8], und nur diese, katalysieren die Razemisation des Brombernsteinsäureesters. Die katalytische Wirksamkeit der Halogenionen in Azeton ist ungeheuer[9], wie folgende Versuche zeigen:

1. Azeton löst so wenig Natriumchlorid, daß sich das Chlor in dieser Lösung nicht titrimetrisch bestimmen läßt; der Chloridgehalt müßte nephelometrisch ermittelt werden. Wurde Azeton mit Natriumchlorid gesättigt und darin Brombernsteinsäuredimethylester gelöst, so waren bei 20° nach 147 Stunden 27·4% razemisiert. Im Kontrollversuch mit reinem Azeton blieb die Drehung konstant. — Zusatz von Natriumsulfat zur Azetonlösung des Esters erhöhte dessen Razemisierungskonstante beträchtlich. Diese, durch den Gehalt von Spuren von Chloriden bedingte Wirkung des Natriumsulfates verschwand erst bei mehrmaliger Umkristallisation.

2. Zur Azetonlösung des Esters mit der Razemisierungskonstanten $k^{10} = 0{\cdot}00058$ bei 52° wurde eine durch Silbernitrat nicht nachweisbare Spur von Kaliumbromid zugesetzt. Die Konstante stieg dabei auf den dreifachen Wert ($k = 0{\cdot}0018$).

Hemmung der Razemisierung.

Die spurenkatalytische Razemisierung in Azeton wird durch viele Metalle, wie Silber, Kupfer, Quecksilber, Zink, nicht aber Magnesium und Platin, zum Stillstand gebracht. Abgießen der Lösung von den Metallen behebt den Drehungsstillstand nicht. Erst Zusatz von Halogenid löst neuerliche Razemisierung aus.

Diese Hemmung durch Metalle erinnert an deren oligodynamische Wirkung, die im „Katadynverfahren“[11], der Trinkwasserentkeimung durch Silber in jüngster Zeit praktische Verwertung fand[12]. Eine Erklärung dieser Erscheinung gaben

---

[7] „Aseptisches“ Arbeiten (Ester und Azeton in Quarz destilliert, Lösung im Quarzreagenzglas aufbewahrt, Quarzpolarisationsrohr) lieferte kein „auto“-razemisierungsfreies Präparat.

[8] Br. Holmberg entdeckte die Razemisierung der wässerigen Lösung von Brombernsteinsäure durch Bromide und die der Jodbernsteinsäure durch Jodide. J. prakt. Chem. (2), *88*, 1913, S. 576; Chem. Centr. I, 1918, S. 1147.

[9] Man könnte darauf eine Bestimmungsmethode für Halogenionen gründen.

[10] Es ist in dieser Abhandlung von zweierlei Konstanten k und K die Rede; $k = 2{\cdot}3025 \times \log \frac{1}{\text{Zeit in Minuten}}$, $K = 2{\cdot}3025 \times \log \frac{1}{\text{Zeit in Stunden}}$.

[11] G. A. Krause, Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn), München 1928.

[12] In Silber- (ebenso Platin-) Gefäßen unterbleibt auch die Allomerisation des Chlorophylls in alkoholischer Lösung. Diese Allomerisation ist nicht bedingt durch alkalikatalytische Wirkung des Glases, da sie auch im Reagenzglas aus Bergkristall vor sich geht. R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913, S. 147 ff.

H. Freundlich und K. Söllner[13]. Nach diesen Autoren hat die das Wachstum von Bakterien, Algen usw. hindernde Wirkung von Silbergefäßen darin ihren Grund, daß Spuren des Metalls in Wasser als Kation in Lösung gehen. Es gelang ihnen, für diesen Lösungsvorgang den analytischen Nachweis zu erbringen. In 1 *l* Wasser lösen sich bis zu 0·02 *mg*[14] Silber. Daß auch die razemisierungshemmende Wirkung der genannten Schwermetalle auf deren Löslichkeit beruht, scheint mir folgender Versuch zu beweisen: In 7×10^{-5} normalem Kaliumbromid in Azeton razemisierte sich Brombernsteinsäuredimethylester mit einer Geschwindigkeitskonstanten $K_{20°} = 0{\cdot}0035$. Wurde dieselbe KBr-Azeton-Lösung mit Silbertressen geschüttelt und nach deren Entfernung der Ester zugesetzt, dann blieb die Drehung konstant. Die Löslichkeit der Metalle in Azeton ist sicherlich bedeutend geringer als in Wasser. Bedenkt man aber, daß schon Spuren von Halogenion zur Razemisierung genügen, dann bedarf es auch nur minimaler Mengen von Schwermetallion, um das Halogen in unlösliche Form überzuführen und damit unwirksam zu machen[15]. Es braucht gar nicht eine der Konzentration der Halogenionen äquivalente Menge von Metall im reinen Lösungsmittel in Lösung zu gehen, wenn nur überhaupt eine geringe Löslichkeit vorhanden ist. Durch das Halogenion wird das Metall gebunden und dadurch sein Lösungsgleichgewicht in Richtung der Auflösung verschoben. Sind nur Spuren von Halogenion vorhanden, so werden diese innerhalb kurzer Zeit entfernt sein.

Tierkohle, Silber- und Bleibromid, Bleioxyd, Kupfersulfat und Zinkbromid hemmen die spurenkatalytische Razemisation ebenfalls stark. Die drei ersten Stoffe offenbar bloß durch Adsorption des Katalysators, PbO und $CuSO_4$[16] vermutlich auch durch chemische Bindung von Bromwasserstoffspuren. Von der hemmenden Wirkung des Zinkbromids wird bei Besprechung der methylalkoholischen Lösungen die Rede sein.

Wie nach der großen Empfindlichkeit der spurenkatalytischen Razemisierung gegen die verschiedenartigsten Fremdstoffe zu erwarten, machen sich bei kinetischen Messungen mit weitgehend gereinigtem Ester unkontrollierbare Störungen bemerkbar. Es kam vor, daß eine derartige Razemisierung ohne erkennbare Ursache plötzlich zum Stillstand kam, weit seltener, daß diese beschleunigt wurde. Eine gewisse Unreproduzierbarkeit haftet diesen Versuchen an, wie sie bei durch Spuren von Alkali oder Säure katalysierten Isomerisierungen beobachtet

---

[13] Biochem. Ztschr. *203*, 1928, S. 3.

[14] Nach H. Krepelka und F. Toul 0·035 *mg*. Chem. News *138*, 1929, S. 244.

[15] Diese Wirkung wird möglicherweise noch verstärkt durch das gebildete Halogensilber. Dieses hemmt ebenfalls.

[16] F. Ephraim und A. Schärrer, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 2161.

wurde [17]. Schon bei den Versuchen P. Waldens [18] mit offenbar nicht besonders HBr-freiem Ester fällt die Inkonstanz der k-Werte der einzelnen Meßserien auf. Es zeigt sich dort eine ausgesprochene Neigung zum Ansteigen von k im Verlauf der Versuche.

Dieselbe Ester-Azetonlösung, deren Razemisierung im Meßkölbchen bei 16° genau monomolekular verlief, razemisierte sich in Polarisationsröhren, gleichgültig ob aus Glas oder Quarz, völlig ungesetzmäßig. Die Drehungsabnahme erfolgte in den Röhren mit verschiedener Geschwindigkeit und kam meist nach einiger Zeit zum Stillstand. Während in einer Röhre die Razemisierung 22% betrug, war in der gleichen Zeit in der anderen die Drehung nur um 2·4% gesunken. Dieses Rohr zeigte eine ausgesprochene Neigung zur Verhinderung der Razemisierung. Es dürfte sich um eine Hemmung durch Metalle handeln. Geringe Undichtigkeiten im Verschluß der Röhren geben scheinbar Anlaß zur Berührung der Lösung mit den metallischen Verschlußgewinden.

Die katalytische Wirksamkeit der Halogenionen steigt in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid. Die Konstanten K bei 20° in 0·0218 normaler Lösung von NaCl, KBr und KJ in 80%igem Azeton waren 0·0013, 0·0065, 0·015, also im Verhältnis 1 : 5 : 11·5 [19]. Neutralsalzzusatz (KNO_3) beschleunigt die KBr-Razemisierung nicht. Diese Tatsache war nach der Theorie von J. N. Brönstedt [20] vorauszusehen, da der geschwindigkeitsbestimmende Komplex offenbar durch Vereinigung des ungeladenen Estermoleküls mit dem Bromion entsteht. Doch ist K nicht proportional der Kaliumbromidkonzentration, wie nach der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Neutralsalzzusatz zu erwarten wäre. Der zehnfachen KBr-Konzentration ($7 \times 10^{-5} : 7 \times 10^{-4}$ normal) entsprach in Azeton bei 20° eine 26·3mal größere Konstante (0·0035 : 0·092 [21]).

---

[17] Vgl. die Arbeiten T. M. Lowrys im Journ. Chem. Soc. London über die Mutarotation des Nitrokampfers, der Glukose und ihrer Tetraazetyl- und Tetramethyl-Derivate. Zusammenfassung: Chemical Reviews *4*, 1927, S. 231; The School Science Review *39*, 1929, S. 184.

[18] Loc. cit. *5*, S. 165 ff.

[19] Die Konstanten sind möglicherweise ein wenig gefälscht durch gleichzeitigen Austausch des Broms im Brombernsteinsäureester gegen Chlor oder Jod. Dieser ist von starker Razemisierung begleitet, es kann auch zur Waldenschen Umkehr kommen. (Br. Holmberg, Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 12.) Bei der von mir gewählten Temperatur und Halogenidkonzentration dürfte eine derartige Austauschreaktion in nennenswertem Umfange nicht zu befürchten sein.

[20] Z. physikal. Chem. *102*, 1922, S. 181.

[21] Die Geschwindigkeit der Razemisierung der Jodbernsteinsäure in wässeriger Lösung durch Kaliumjodid ist weit eher proportional der Jodidkonzentration. (Verhältnis der Jodidkonzentration: 1·0 : 0·10 = 10; Verhältnis der Konstanten: 0·33 : 0·04 = 8.) Br. Holmberg, Z. physikal. Chem. *97*, 1921, S. 139.

Razemisation in Methylalkohol.

Auffallend sind die gewaltigen Unterschiede der katalytischen Wirksamkeit der Halogenionen in verschiedenen Lösungsmitteln[22]. Etwa die 5000fache Bromidkonzentration ist notwendig, um in Methylalkohol dieselbe Razemisierungsgeschwindigkeit zu erzeugen wie in Azeton.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der monomolekularen Razemisierungskonstanten K des Brombernsteinsäuredimethylesters in 0·678 normaler methylalkoholischer Bromidlösung bei 20°.

Tabelle 1.

	K
NaBr	0·0082
HBr[23]	0·0072
NH_4Br	0·0066
$CaBr_2$	0·0060
$ZnBr_2$	0
$SnBr_4$	0
$NaBr + ZnBr_2$[24]	0·0044

Das Unvermögen des Zink- und Zinnbromids zu razemisieren erklärt sich aus dem geringen Dissoziationsgrad dieser Halogenide in alkoholischer Lösung[25]. Erst beim Verdünnen der $ZnBr_2$-Lösung mit Wasser setzte langsame Drehungsabnahme ein, während diese in methylalkoholischer und verdünnt methylalkoholischer NaBr-Lösung fast gleich rasch erfolgt. Die Hemmung der NaBr-Razemisation durch $ZnBr_2$ beruht möglicherweise auf Komplexbildung aus den beiden Bromiden und damit Abnahme der Bromidion-Konzentration.

In 0·066 normaler methylalkoholischer Bromwasserstofflösung betrug die Konstante K bei 20° 0·00033. Ebenso wie in Azeton ist auch in Methylalkohol die Geschwindigkeit der Razemisierung nicht proportional der Katalysatorkonzentration, sondern wächst etwa doppelt so rasch. (Verhältnis der HBr-Konz. = 10·3, Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten = 21·8.) Die

---

[22] Die k-Werte für verschiedene Lösungsmittel von P. Walden (loc. cit. 5) könnten als relatives Maß der Razemisierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Medium gelten. Nach der festgestellten Empfindlichkeit der Reaktion gegen Halogenionen und Hemmungsstoffe sind diese Werte wohl revisionsbedürftig. Doch dürfte die Reihenfolge der Lösungsmittel nur unwesentlich umzustellen sein.

[23] H_2SO_4 oder Brom in äquimolarer Lösung razemisieren nicht, desgleichen Phosphortribromid in 10 volumprozentiger Benzol- oder $CHCl_3$-Lösung. Methylalkoholisches Natriumazetat zersetzt unter Bildung von Fumarsäureester. Die Drehungsabnahme entspricht genau dem abgespaltenen Bromwasserstoff. Ähnlich wirkt Kaliumrhodanid.

[24] $2 \times 0{\cdot}678$ n. Bromid (0·678 n. NaBr + 0·678 n. $ZnBr_2$).

[25] Er beträgt für $ZnBr_2$ nur 6%. (Abegg, Handb. d. anorg. Ch. 2, 2. Abtlg., Leipzig 1905, S. 331.) Das Zinntetrachlorid und -bromid sind Nichtelektrolyte, die sich primär in Wasser und Alkohol ohne elektrolytische Dissoziation lösen. (Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Ch. 4, 1. Abtlg., Heidelberg 1911, S. 316.)

Esterkonzentration beeinflußt die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme nicht. 1·6 und 4%ige Esterlösung wurde durch methylalkoholisches NaBr gleich rasch razemisiert. Ebenso hat Neutralsalzzusatz (KNO_3 in 50%igem Methylalkohol) fast keinen Einfluß.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Jodid : Bromid : Chlorid ist für methylalkoholische Lösung ein noch größeres als in Azeton [19]. (Siehe Experiment. Teil, S. 803 und 804.)

Die rasche Razemisierung des Brombernsteinsäuredimethylesters in Azeton wird durch Zusatz von Wasser, Benzol und Methylalkohol stark herabgesetzt. In 0·0007 normalem KBr in Azeton war die Konstante bei 20° 14mal größer als in 80%igem Azeton.

Die Feststellung, daß eine sogenannte Autorazemisierung in Wirklichkeit eine katalytische Razemisierung darstellt, wobei der Katalysator wegen seiner äußerst geringen Konzentration der Beobachtung entging, scheint von allgemeinerer Bedeutung zu sein [26].

Eine Lösung von (+) Mononitrodiphensäure in Zyklohexanon razemisierte sich bei 60° im Glasgefäß mit $k = 0{\cdot}0038$, in Quarz mit nur $k = 0{\cdot}00077$. Hier wirken offenbar Spuren von Alkali katalytisch [27].

B. Zum Mechanismus.

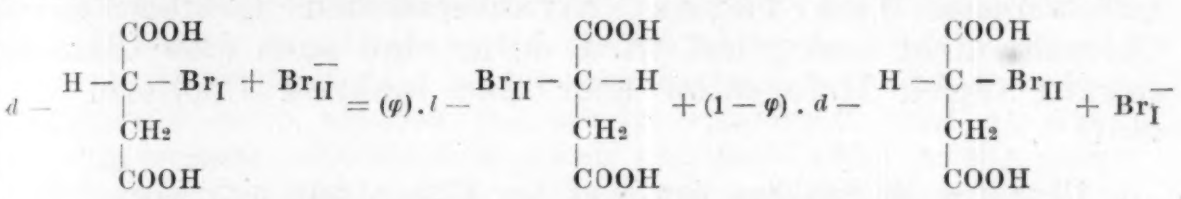
Es sind im allgemeinen nur solche Stoffe mit asymmetrischem Kohlenstoffatom razemisierbar, die an diesem ein Wasserstoffatom und den Karbonylrest oder sonst eine Gruppe tragen, die eine tautomere Umlagerung ermöglicht. Die Razemisierung

[26] Zu dieser Behauptung hat E. Wedekind Stellung genommen. (Naturw. *17*, 1929, S. 199.) „Dieser Satz kann den Eindruck hervorrufen, daß Razemisierungserscheinungen" (gemeint sind offenbar Autorazemisierungserscheinungen) „bisher nicht als katalytische Vorgänge gedeutet worden sind. Deshalb sei hier auf zwei von mir in Gemeinschaft mit G. Maiser (Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1360 ff., 2471 ff.) veröffentlichte Arbeiten verwiesen, in denen u. a. festgestellt wurde, daß die Autorazemisierung gewisser substituierter Ammoniumsalze, deren Drehungsvermögen auf der Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffatomes beruht, in erster Linie von der Anwesenheit ionisierbaren Halogens abhängt" usw. Dieser Einwand scheint mir bei sinngemäßer Definition des Begriffes Autorazemisation hinfällig. Diese ist eine Razemisierung, die ohne Katalysator (wahrscheinlich in den meisten Fällen nur scheinbar ohne Katalysator) erfolgt. Nimmt das Drehungsvermögen einer Substanz in Anwesenheit eines Katalysators schon bei Zimmertemperatur ab, so ist dies keine Autorazemisierung, sondern eine gewöhnliche, sehr rasch verlaufende Razemisation. Eine solche ist nach dieser Definition auch die von E. Wedekind studierte. Katalytisch wirken dort ebenfalls Halogenionen.

[27] Diese Beobachtung legt den Gedanken nahe, ob die ungeladenen substituierten Diphenylmoleküle überhaupt razemisierbar sind. Möglicherweise ist nur in den Ionen (und auch hier bloß in manchen Fällen, vergl. hiezu R. Kuhn und P. Goldfinger, Liebigs Ann. *470*, 1929, S. 183), bedingt durch die abstoßende Kraft der Ladung, die Energie der Schwingungen um die die beiden Phenylreste verbindende Achse groß genug, um Razemisierung hervorzurufen. Die leichte Razemisierbarkeit der Salze substituierter Diphensäuren spricht dafür. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre es interessant, die Ester aktiver Diphensäuren auf Razemisierungsfähigkeit zu prüfen.

ist intermediär mit einer Keto-Enol-Umlagerung verknüpft, wobei die Asymmetrie durch das Auftreten der Doppelbindung vernichtet wird[28]. In guter Übereinstimmung mit dieser Anschauung steht die Tatsache, daß als Razemisationskatalysatoren Basen, in seltenen Fällen auch Säuren fungieren, also die typischen Katalysatoren der prototropen Keto-Enol-Isomerie.

Welches ist nun der Mechanismus der Razemisierung durch Halogenion? Br. Holmberg, der als erster diese Erscheinung an der Brombernsteinsäure beobachtete, gab folgende Erklärung[29]. Das Brom der Brombernsteinsäure wird durch ionisiertes Brom, teilweise unter Waldenscher Umkehr ersetzt:



φ gibt den Bruchteil an, der Umkehrung erleidet. „... bei einer Substitution eines Radikals durch ein identisches Radikal muß schließlich völlige Inaktivität resultieren, wie klein der Umkehrungsgrad auch ist, weil sich die Substitution beständig im Gang hält."

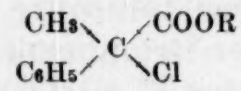
Ich stellte fest, daß die Razemisierung durch Halogenion nicht auf die Brombernsteinsäure und ihre Ester beschränkt ist, sondern daß auch Chlorbernsteinsäure- und Phenylchloressigsäureester, wohl allgemein α-halogensubstituierte Ester, beim Erwärmen in alkoholischer Chlorkalziumlösung razemisiert werden. Jedoch gelang es nicht, auf diese Weise den Methylphenylchloressigsäureester zu razemisieren, der sich vom razemisierbaren Phenylchloressigsäureester nur durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen CH_3 unterscheidet.

Ist die Vorstellung Br. Holmbergs über den Razemisierungsmechanismus durch Halogenion richtig, so muß man annehmen, daß im einen Falle (Chlorbernsteinsäure-, Phenylchloressigsäureester) der Austausch ionisiertes gegen nichtionisiertes Halogen mit Waldenscher Umkehr, also unter Razemisierung, im anderen Falle (Methyl-phenylchloressigsäureester) ohne diese erfolgt ($\varphi = 0$). Eine derartige Annahme ist beim Vergleich so nahe verwandter Stoffe wie Phenylchloressigsäure- und Methyl-phenylchloressigsäureester nach Erfahrungen, die man beim Studium der Waldenschen Umkehrung gewonnen hat,

[28] Zusammenfassende Darstellung: W. Hückel, Z. ang. Chem. *39*, 1926, S. 846 P. Walden, Naturwiss. *13*, 1925, S. 377; C. Scheibler in Houben-Weyl, Meth. d. org. Ch., Bd. II, 3. Aufl., Leipzig 1925, S. 1090 ff.; P. Fitger, Razemisierungserscheinungen bei optisch aktiven Sulfidsäuren, Lund 1924. Eine der scheinbaren Ausnahmen von der erwähnten Regel, die Umlagerung von (−)-Ephedrin in (+)-Pseudoephedrin durch Erhitzen in HCl hat in jüngster Zeit ihre Erklärung gefunden. (H. Emde, Helv. chim. Acta *12*, 1929, S. 377.) Diese Umwandlung stellt keine echte partielle Razemisierung dar, sondern verläuft intermediär unter Substitution von OH gegen Cl und nachfolgender Hydrolyse, was natürlich unter Waldenscher Umkehr und damit partieller Razemisierung erfolgen kann.

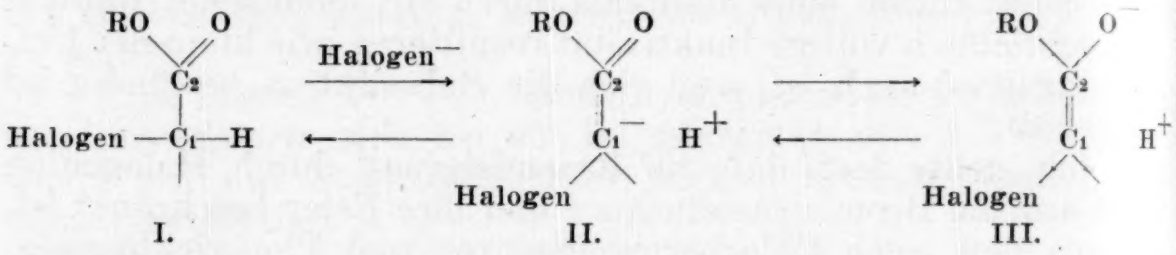
[29] Loc. cit. 8, S. 584.

durchaus unberechtigt[30]. Es bliebe noch die Möglichkeit, die Nichtrazemisierbarkeit des Methyl-phenylchloressigsäureesters durch ein Ausbleiben der von Holmberg formulierten Substitutionsreaktion zu erklären. Gerade das Umgekehrte wäre aber zufolge der Beweglichkeit des Halogens in derartigen tertiären Halogeniden, die eine Karbonyl- und Phenylgruppe in α-Stellung zum Halogen tragen, zu erwarten. Es spricht vielmehr die Tatsache, daß gerade der Methyl-phenylchloressigsäureester



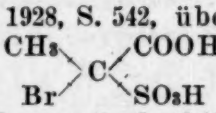
mit seinem quartären asymmetrischen C-Atom durch Chlorion nicht inaktiviert wird, dafür, daß auch diese Razemisierung durch Halogenion über eine inaktive Enolform verläuft[31].

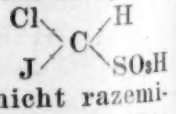
Über den Mechanimus der Reaktion könnte man sich folgende Vorstellung im Sinne einer prototropen Umwandlung[32] machen:

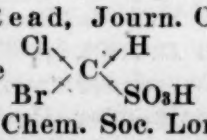


---

[30] Loc. cit. 5, S. 54 ff. und 70 ff.

[31] Ich beabsichtigte ursprünglich, bromsubstituierte Ester mit quartärem asymmetrischem C-Atom auf ihre Razemisierungsfähigkeit zu prüfen. Versuche, die Methyläthylbromessigsäure durch Bruzin, Morphin, Strychnin oder Chinin zu spalten, mißlangen wegen der dabei auftretenden HBr-Abspaltung. Weiters sollte zur Darstellung der genannten Säure in optisch aktiver Form der Ersatz der OH-Gruppe der aktiven Methyläthylglykolsäure durch Brom versucht werden. Doch gelang die Spaltung dieser Säure weder mittels Bruzins, Morphins, Strychnins, Cinchonins oder Chinidins. Durch Fraktionieren des Methyläthylbromessigsäure-(–)menthylesters wurde die Aktivierung der Säure probiert. Der Ester kristallisierte jedoch nicht und die einzelnen Portionen einer sorgfältigen, fraktionierten Destillation zeigten nur zu geringe Drehungsunterschiede. — Die Einwirkung von konz. HBr auf (+)-Methylphenylglykolsäure (Atrolaktinsäure) lieferte eine fast völlig intakte Methylphenylbromessigsäure. $[\alpha]_D^{27}$ (Alkohol) $= +1{\cdot}52^0$. (Auch HCl reagiert unter Razemisierung mit Atrolaktinsäure. A. Mc Kenzie und G. W. Clough, Journ. Chem. Soc. London *97*, 1910, S. 1020.) — Inzwischen berichteten H. J. Backer und H. W. Mook, Bull. soc. chim. France, [4] *43*, 1928, S. 542, über die Darstellung der aktiven α-Brom-(Chlor-)α-sulfopropionsäure, 

, die erwartungsgemäß nicht razemisierbar ist. — Unter den einfachen optisch aktiven halogenierten Säuren mit tertiärem asymmetrischem C-Atom, die leicht razemisierbar sind, vielfach Autorazemisation zeigen, nimmt die Chlor-jod-methansulfosäure 

eine bemerkenswerte Ausnahmestellung ein, da sie sich überhaupt nicht razemisieren läßt. (Pope und J. Read, Journ. Chem. Soc. London *105*, 1914, S. 819.) Die Chlor-brom-methansulfosäure 

ist sehr leicht razemisierbar. J. Read und A. M. Mc Math, Journ. Chem. Soc. London *127*, 1925, S. 1580.

[32] Siehe T. M. Lowrys Arbeiten im Journ. Chem. Soc. London und die Zusammenfassung von A. Skrabal, Österr. Chem. Ztg. *32*, 1929, S. 12.

Wenn sich ein Halogenion einem Ester-Molekül bis auf eine gewisse Entfernung an geeigneter Stelle nähert, so wird das negativ geladene Ion eine Induktionswirkung ausüben, derart, daß das H-Atom ein Elektron an das C_1-Atom abgibt und sich als Proton vom Molekül loslöst (II). Das Valenzelektron wird in Form eines elektrischen Stromes vom C_1-Atom über C_2 zum O-Atom wandern. In diesem Stadium der Reaktion (III, Enolion) ist die optische Inaktivierung erreicht. Nachdem sich das induzierende Halogenion entfernt hat, wandert das Elektron vom Sauerstoffatom außerhalb der Molekel als elektrischer Ionenstrom weiter und ermöglicht durch Entladung des Wasserstoffions diesem die Wiedervereinigung mit C_1. Vorbedingung für diese Art der Razemisierung ist die Anwesenheit einer stark negativierenden Gruppe am C_1-Atom (in diesem Falle Halogen), welche die Abdissoziation des Protons begünstigt [33]. Daß diese Annahme allein zur Erklärung der relativen Razemisierungsgeschwindigkeit nicht genügt, geht daraus hervor, daß Brom-bernsteinsäureester durch Bromion viel leichter razemisiert wird als Chlorbernsteinsäure-ester, während doch gerade umgekehrt Chlor im allgemeinen stärker negativierend wirkt als Brom. Ein zweiter Faktor spielt hier offenbar mit, der in der mehr oder weniger ausgeprägten Fähigkeit zur Komplexbildung zwischen Katalysator und Ester zum Audruck kommt, wovon später noch die Rede sein wird.

Es wäre auch denkbar, daß bereits der erste Schritt in obigem Reaktionsschema zur Erklärung der Inaktivierung genügt. Denn optisch aktive Karboniumionen (II) konnten bisher nicht beobachtet werden. Falls sie überhaupt existieren, razemisieren sie sich sicherlich ungeheuer rasch [34]. Möglicherweise kommt es gar nicht zur Loslösung des Wasserstoffatomes, sondern bloß zu einer Veränderung der Elektronenbahnen zwischen diesem und dem C_1-Atom unter Annäherung an einen karboniumionen-ähnlichen Zustand. Weiteres experimentelles Material ist nötig, um von den obigen, vorläufigen Formulierungen die wahrscheinlichere auszuwählen und ihre Brauchbarkeit zu erweisen.

Die Tatsache, daß ausschließlich Halogenionen (nicht aber z. B. Nitrat und Sulfat) razemisieren, dürfte mit deren starker Deformierbarkeit [35] zusammenhängen. Steigt doch auch die razemisierende Wirkung gleichsinnig mit zunehmender Deformierbarkeit vom Chlorid bis zum Jodid. Das größere Razemisierungsvermögen des Jod- vor dem Brom- und Chlorion ist möglicherweise mit bedingt durch seine Unfähigkeit zur Solvatisierung [36] (unter der Voraussetzung, daß nur die unsolvatisierten Halogenionen razemisieren).

Razemisierung und Komplexbildung.

Ich habe untersucht, welche Beziehung zwischen Razemisation und Komplexsalzbildung besteht. Unter vergleichbaren Be-

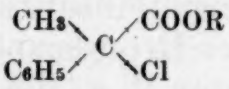
[33] Auch die Razemisierbarkeit in alkalischer Lösung wird durch Anwesenheit eines negativierenden Substituenten am asymmetrischen C-Atom, z. B. die Phenyl- oder α-Naphthylgruppe, stark erhöht. (A. Mc Kenzie und H. Wren, Journ. Chem. Soc. London *117*, 1920, S. 680; A. Mc Kenzie und I. A. Smith, Journ. Chem. Soc. London *121*, 1922, S. 1348; A. Mc Kenzie und W. S. Dennler, Ber. D. ch. G., *60*, 1927, S. 221. P. Fitger, loc. cit. 28, S. 107.) Die Reaktionsmechanismen der Razemisierung durch Alkali wie durch Halogenion sind einander wohl sehr ähnlich.

[34] P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. chim. acta *11*, 1928, S. 844. Vgl. dagegen R. Roger und A. Mc Kenzie, Ber. D. ch. Ges. *62*, 1929, S. 277.

[35] Siehe z. B. H. G. Grimm im Handbuch der Physik, Bd. 24, Berlin, S. 565 und 485.

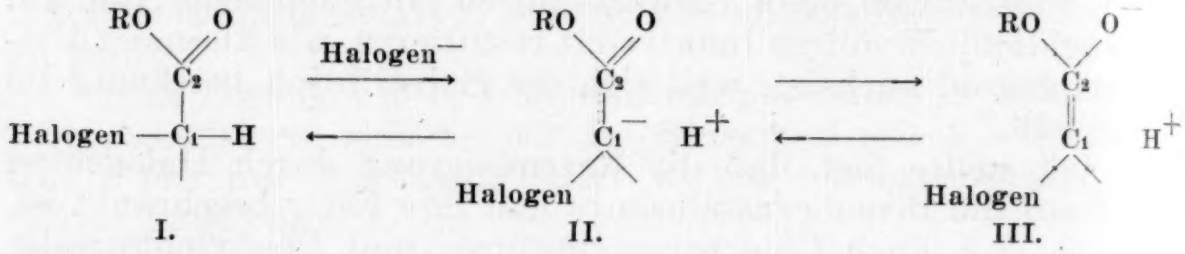
[36] Vgl. H. Ulich, Fortschritte der Chemie, Physik u. phys. Chemie, Bd. 18, Heft 10, 1926, S. 50.

durchaus unberechtigt[30]. Es bliebe noch die Möglichkeit, die Nichtrazemisierbarkeit des Methyl-phenylchloressigsäureesters durch ein Ausbleiben der von Holmberg formulierten Substitutionsreaktion zu erklären. Gerade das Umgekehrte wäre aber zufolge der Beweglichkeit des Halogens in derartigen tertiären Halogeniden, die eine Karbonyl- und Phenylgruppe in α-Stellung zum Halogen tragen, zu erwarten. Es spricht vielmehr die Tatsache, daß gerade der Methyl-phenylchloressigsäureester

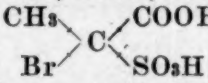


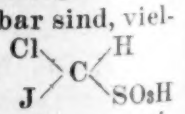
mit seinem quartären asymmetrischen C-Atom durch Chlorion nicht inaktiviert wird, dafür, daß auch diese Razemisierung durch Halogenion über eine inaktive Enolform verläuft[31].

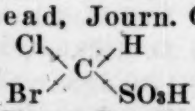
Über den Mechanimus der Reaktion könnte man sich folgende Vorstellung im Sinne einer prototropen Umwandlung[32] machen:



[30] Loc. cit. 5, S. 54 ff. und 70 ff.

[31] Ich beabsichtigte ursprünglich, bromsubstituierte Ester mit quartärem asymmetrischem C-Atom auf ihre Razemisierungsfähigkeit zu prüfen. Versuche, die Methyläthylbromessigsäure durch Bruzin, Morphin, Strychnin oder Chinin zu spalten, mißlangen wegen der dabei auftretenden HBr-Abspaltung. Weiters sollte zur Darstellung der genannten Säure in optisch aktiver Form der Ersatz der OH-Gruppe der aktiven Methyläthylglykolsäure durch Brom versucht werden. Doch gelang die Spaltung dieser Säure weder mittels Bruzins, Morphins, Strychnins, Cinchonins oder Chinidins. Durch Fraktionieren des Methyläthylbromessigsäure-(−)-menthylesters wurde die Aktivierung der Säure probiert. Der Ester kristallisierte jedoch nicht und die einzelnen Portionen einer sorgfältigen, fraktionierten Destillation zeigten nur zu geringe Drehungsunterschiede. — Die Einwirkung von konz. HBr auf (+)-Methylphenylglykolsäure (Atrolaktinsäure) lieferte eine fast völlig intakte Methylphenylbromessigsäure. $[\alpha]_D^{27}$ (Alkohol) $= +1{\cdot}52^0$. (Auch HCl reagiert unter Razemisierung mit Atrolaktinsäure. A. Mc Kenzie und G. W. Clough, Journ. Chem. Soc. London *97*, 1910, S. 1020.) — Inzwischen berichteten H. J. Backer und H. W. Mook, Bull. soc. chim. France, [4] *43*, 1928, S. 542, über die Darstellung der aktiven α-Brom-(Chlor-)α-sulfopropionsäure, 

, die erwartungsgemäß nicht razemisierbar ist. — Unter den einfachen optisch aktiven halogenierten Säuren mit tertiärem asymmetrischem C-Atom, die leicht razemisierbar sind, vielfach Autorazemisation zeigen, nimmt die Chlor-jod-methansulfosäure 

eine bemerkenswerte Ausnahmestellung ein, da sie sich überhaupt nicht razemisieren läßt. (Pope und J. Read, Journ. Chem. Soc. London *105*, 1914, S. 819.) Die Chlor-brom-methansulfosäure 

ist sehr leicht razemisierbar. J. Read und A. M. Mc Math, Journ. Chem. Soc. London *127*, 1925, S. 1580.

[32] Siehe T. M. Lowrys Arbeiten im Journ. Chem. Soc. London und die Zusammenfassung von A. Skrabal, Österr. Chem. Ztg. *32*, 1929, S. 12.

Wenn sich ein Halogenion einem Ester-Molekül bis auf eine gewisse Entfernung an geeigneter Stelle nähert, so wird das negativ geladene Ion eine Induktionswirkung ausüben, derart, daß das H-Atom ein Elektron an das C_1-Atom abgibt und sich als Proton vom Molekül loslöst (II). Das Valenzelektron wird in Form eines elektrischen Stromes vom C_1-Atom über C_2 zum O-Atom wandern. In diesem Stadium der Reaktion (III, Enolion) ist die optische Inaktivierung erreicht. Nachdem sich das induzierende Halogenion entfernt hat, wandert das Elektron vom Sauerstoffatom außerhalb der Molekel als elektrischer Ionenstrom weiter und ermöglicht durch Entladung des Wasserstoffions diesem die Wiedervereinigung mit C_1. Vorbedingung für diese Art der Razemisierung ist die Anwesenheit einer stark negativierenden Gruppe am C_1-Atom (in diesem Falle Halogen), welche die Abdissoziation des Protons begünstigt [33]. Daß diese Annahme allein zur Erklärung der relativen Razemisierungsgeschwindigkeit nicht genügt, geht daraus hervor, daß Brom-bernsteinsäureester durch Bromion viel leichter razemisiert wird als Chlorbernsteinsäure-ester, während doch gerade umgekehrt Chlor im allgemeinen stärker negativierend wirkt als Brom. Ein zweiter Faktor spielt hier offenbar mit, der in der mehr oder weniger ausgeprägten Fähigkeit zur Komplexbildung zwischen Katalysator und Ester zum Audruck kommt, wovon später noch die Rede sein wird.

Es wäre auch denkbar, daß bereits der erste Schritt in obigem Reaktionsschema zur Erklärung der Inaktivierung genügt. Denn optisch aktive Karboniumionen (II) konnten bisher nicht beobachtet werden. Falls sie überhaupt existieren, razemisieren sie sich sicherlich ungeheuer rasch [34]. Möglicherweise kommt es gar nicht zur Loslösung des Wasserstoffatomes, sondern bloß zu einer Veränderung der Elektronenbahnen zwischen diesem und dem C_1-Atom unter Annäherung an einen karboniumionen-ähnlichen Zustand. Weiteres experimentelles Material ist nötig, um von den obigen, vorläufigen Formulierungen die wahrscheinlichere auszuwählen und ihre Brauchbarkeit zu erweisen.

Die Tatsache, daß ausschließlich Halogenionen (nicht aber z. B. Nitrat und Sulfat) razemisieren, dürfte mit deren starker Deformierbarkeit [35] zusammenhängen. Steigt doch auch die razemisierende Wirkung gleichsinnig mit zunehmender Deformierbarkeit vom Chlorid bis zum Jodid. Das größere Razemisierungsvermögen des Jod- vor dem Brom- und Chlorion ist möglicherweise mit bedingt durch seine Unfähigkeit zur Solvatisierung [36] (unter der Voraussetzung, daß nur die unsolvatisierten Halogenionen razemisieren).

Razemisierung und Komplexbildung.

Ich habe untersucht, welche Beziehung zwischen Razemisation und Komplexsalzbildung besteht. Unter vergleichbaren Be-

[33] Auch die Razemisierbarkeit in alkalischer Lösung wird durch Anwesenheit eines negativierenden Substituenten am asymmetrischen C-Atom, z. B. die Phenyl- oder α-Naphthylgruppe, stark erhöht. (A. Mc Kenzie und H. Wren, Journ. Chem. Soc. London *117*, 1920, S. 680; A. Mc Kenzie und I. A. Smith, Journ. Chem. Soc. London *121*, 1922, S. 1348; A. Mc Kenzie und W. S. Dennler, Ber. D. ch. G., *60*, 1927, S. 221. P. Fitger, loc. cit. 28, S. 107.) Die Reaktionsmechanismen der Razemisierung durch Alkali wie durch Halogenion sind einander wohl sehr ähnlich.

[34] P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. chim. acta *11*, 1928, S. 844. Vgl. dagegen R. Roger und A. Mc Kenzie, Ber. D. ch. Ges. *62*, 1929, S. 277.

[35] Siehe z. B. H. G. Grimm im Handbuch der Physik, Bd. 24, Berlin, S. 565 und 485.

[36] Vgl. H. Ulich, Fortschritte der Chemie, Physik u. phys. Chemie, Bd. 18, Heft 10, 1926, S. 50.

dingungen [37] wurden Bernsteinsäure-, Chlor-bernsteinsäure- und Brom-bernsteinsäure-ester mit Kalziumchlorid, Kalziumbromid und Kalziumjodid zur Reaktion gebracht. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, wobei die Ziffern die im Komplex mit einem Molekül Kalziumhalogenid verbundene Anzahl von Estermolekülen bedeuten.

Tabelle 2.

	Bernstein-säure-diäthylester	Cl-bernstein-säure-dimethylester	Br-bernstein-säure-dimethylester
1 Molekül $CaCl_2$ verbindet sich mit:	$^1/_2$ Mol.	0 Mol.	0 Mol.
1 „ $CaBr_2$ „ „ „	1 „ [38]	1 „	0 „ [39]
1 „ CaJ_2 „ „ „	2 „	1 „	1 „

Man kann daraus ablesen, daß der Chlor-bernsteinsäure-ester größere Neigung zur Komplexbildung zeigt als der Brom-bernsteinsäure-ester, während er umgekehrt durch Bromid langsamer razemisiert wird als dieser.

Natriumbromid vereinigt sich weder mit Brom-bernsteinsäure- noch Bernsteinsäure-ester zum Komplexsalz, während Kalziumbromid unter den gleichen Bedingungen mit Brom-bernsteinsäure-ester zwar auch keine Komplexverbindung, wohl aber eine solche mit Chlor-bernsteinsäure- und Bernsteinsäure-ester liefert. (Tabelle 2.) Natriumbromid zeigt also, obwohl es etwas rascher razemisiert als Kalziumbromid [40], im Gegensatz zu diesem nicht die Fähigkeit, Komplexe zu bilden.

Komplexbildung zwischen Katalysator und Substrat ist demnach verbunden mit geringerer Razemisierungsgeschwindigkeit. Das Bromid wird offenbar an einer Stelle des Moleküls verankert, wo das Halogenion nicht die für die katalytische Wirkung (etwa die oben geschilderte Induktionswirkung, die zur Loslösung des Protons führt) günstigste Lage zum Estermolekül besitzt [41].

Die untersuchten Kalziumhalogenid-Esterkomplexe sind offenbar Einlagerungsverbindungen, in denen das zentrale Kalziumion die Dipole des Karbonyls anlagert. Die Abnahme der Komplexbildungsfähigkeit vom Bernsteinsäure- über Chlorbernsteinsäure- zum Brombernsteinsäure-ester wie sie in der Tab. 2 zum Ausdruck kommt [42], ist vermutlich durch eine

---

[37] Durch Umsetzung der Kalziumhalogenid-alkoholate mit den Estern.

[38] Mit $MgBr_2$ vereinigt sich der Bernsteinsäureester im gleichen Verhältnis zum Komplexsalz (J. Sudborough und St. H. Beard, Chem. Centr. 1904, II, S. 421.)

[39] Auch mit $ZnBr_2$ gab der Brombernsteinsäureester keinen Komplex, ebensowenig Phenylbromessigsäureäthylester mit $CaBr_2$.

[40] S. 795.

[41] Vgl. dazu den Aufsatz von M. J. Boeseken: „Sur l'action catalytique", Rec. trav. chim. *33*, 1914, S. 195. Beispiele aus der Enzymchemie, wo für Verbindungen desselben Substrates mit verschiedenen Katalysatoren (oder umgekehrt) größere Affinitätskonstante mit kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist, sind die Systeme Katalase-, Hämin-H_2O_2 (H. v. Euler und K. Josephson, A. *456*, 1927, S. 111); und *d*- oder *l*-Mandelsäureester-Leberesterase. (R. Willstätter, R. Kuhn und Eu. Bamann, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 896.)

[42] Die von P. Pfeiffer und Mitarbeitern (A. *376*, 1910, S. 285; *383*, 1911, S. 92; *412*, 1916, S. 253; *440*, 1925, S. 265; *460*, 1927, S. 138) untersuchten halochromen Additions-

Schwächung des Dipolcharakters der Karbonylgruppe infolge Einführung negativierender Substituenten zu erklären. Aber nicht nur die Größe des Dipolmomentes, sondern auch sterische Einflüsse dürften hier von Bedeutung sein.

Die Vertikalkolonnen der Tabelle 2 [43] lassen deutlich erkennen, daß CaJ_2 eine größere Anzahl von Estermolekülen zu binden vermag als $CaBr_2$ und dieses mehr als $CaCl_2$ [43]. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei den Komplexen aus Ester und Magnesiumhalogeniden, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist [44].

$2\,CH_3COOC_2H_5 . MgCl_2$		
$3\,CH_3COOCH_3 . MgBr_2$	$2\,C_6H_5COOC_2H_5 . MgBr_2$	$2\,CH_2(COOC_2H_5)_2 . MgBr_2$
$6\,CH_3COOCH_3 . MgJ_2$	$2\,C_6H_5COOC_4H_9 . MgBr_2$	
$6\,CH_3COOC_2H_5 . MgJ_2$	$3\,C_6H_5COOC_2H_5 . MgJ_2$	$4\,CH_2(COOC_2H_5)_2 . MgJ_2$
$6\,CH_3COOC_3H_7 . MgJ_2$		

Es ist dies aus dem Grunde bemerkenswert, weil von den undissozierten Antimon- und Zinnhalogeniden gerade umgekehrt die Chloride am leichtesten, weniger gut die Bromide und am schwersten die Jodide Anlagerungsverbindungen liefern [45].

Bezüglich der Beeinflussung der Razemisierungsgeschwindigkeit des Brom-bernsteinsäure-esters durch Lösungsmittel schrieb P. Walden (loc. cit. 5, S. 180): „Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Razemisierungsgeschwindigkeit K und gewissen charakteristischen physikalischen Konstanten der benutzten Solvenzien, z. B. der Ionisierungskraft (und der ihr parallelen Dielektrizitätskonstante) und dem Lösungsvermögen, liegt nicht vor....“

Immerhin scheint mir eine bemerkenswerte Beziehung zwischen Razemisierungsbegünstigung und Dipolmoment des Lösungsmittels zu bestehen: Die Solventien mit polaren Gruppen (Nitrile, Nitrokörper und Ketone) sind die reaktionsbeschleunigenden [46]. Benzol, Äthylenchlorid, Methylalkohol und

---

produkte ungesättigter aromatischer Ketone an $HClO_4$ und $SnCl_4$, denen ein ganz anderes Bauprinzip zugrunde liegt (siehe z. B. A. Hantzsch, Ber. D. ch. G. *55*, 1922, S. 953; R. Wizinger, Z. ang. Chem. *40*, 1927, S. 941), entsprechen fast stets der einfachen Formel $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C=O$, $HClO_4$ und $2\,\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CO$, $SnCl_4$. Ihre Zusammensetzung ist unabhängig von der Zahl und Lage der Äthylenlücken und Methoxyle.

[43] Ganz streng vergleichbar sind die zu verschiedenen Ca-Halogeniden gehörigen Zahlen nicht, da sie gewonnen sind durch Umsetzung der Ester mit den Alkoholaten der Ca-Halogenide, nicht mit diesen selbst. Es geht in diesem Vergleich die Beständigkeit der Alkoholate mit ein. Da jedoch auch eine Steigerung der Esterlöslichkeit vom $CaCl_2$ über $CaBr_2$ zum CaJ_2 qualitativ beobachtet werden kann, ist die Zunahme der Komplexbildungsfähigkeit im angegebenen Sinne wohl sehr wahrscheinlich.

[44] Die Zusammensetzung der Komplexsalze nach P. Pfeiffer; Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 108.

[45] P. Pfeiffer, loc. cit. *44*, S. 212 und 223 ff.

[46] Das gleiche gilt auch für die Addition von Allylbromid an Pyridin (R. N. Kerr; Journ. chem. Soc. London 1929, S. 239) und von Äthyljodid an Triäthylamin in verschiedenen Lösungsmitteln. (Die Reaktionskonstanten siehe bei N. Menschutkin, Z. physikal. Chem. *6*, 1890, S. 41, und P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 402.)

Äthylazetat, in denen die Razemisierungsgeschwindigkeit kleiner ist als die des ungelösten Esters, besitzen elektrische Momente zwischen $\mu = 0{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ und $\mu = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$, Nitrobenzol, Azetonitril und Azeton, welche die Razemisierung beschleunigen, solche zwischen $\mu = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ und $\mu = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$ [47] (vgl. dazu Fußnote 22).

Die reaktionsbegünstigende Wirkung der Lösungsmittel mit ausgeprägtem Dipol dürfte mehrere Ursachen haben: Einmal solvatisieren sie die Karbonylgruppe des Esters und verhindern dadurch die reaktionshindernde Komplexbildung zwischen diesem und dem Katalysator. Außerdem beeinflussen sie die Elektronenbahnen zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls [48] offenbar in der Weise, daß die oben geschilderten Umwandlungen, die zur Razemisierung führen, erleichtert werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *d*-(+)-Brom-bernsteinsäure-dimethylesters: durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf *l*-(—)-Äpfelsäure-dimethylester nach P. Walden [49]. Um stärkere Razemisierung zu vermeiden, ist es nötig, die Reaktion einschließlich der Vakuumdestillation ohne Unterbrechung durchzuführen. Der erhaltene Rohester raucht an der Luft und muß noch ein- bis zweimal im Vakuum fraktioniert werden.

$Sp_{13} = 117$—119^0 (korr.). $n_D^{20{\cdot}5} = 1{\cdot}4638$.

$C_6H_9O_4Br$. Ber. Br 35·52%. Gef. Br 35·31%.

Die alkoholische Lösung trübt sich mit Silbernitrat nicht.

Razemisierung in Azeton bei 52° (Heizbad: siedendes Äthylformiat):

0·5 *g* Ester + 20 *cm*³ Azeton.

Zeit (in Min.)	α_D (2 *dm*)	k_{52^0}	k_{50^0} nach P. Walden [5]
0	2·98		
176	2·54	0·00091	0·00185

Razemisierung in Azetophenon unter Zusatz von Ag:

0·6 *g* Ester + 15 *cm*³ Azetophenon + Ag-Tressen in zugeschmolzener Glasampulle bei 99° (H_2O-Dampf).

Zeit (in Min.)	α_D (2 *dm*)	k_{99^0}	k_{60^0} nach P. Walden [5]
0	5·33°		
355	2·55°	0·0021	0 0018 $\left(\frac{k_{60^0}}{k_{50^0}} = 2{\cdot}4\right)$

[47] Die Dipolmomente nach J. W. Williams, Z. physikal. Chem. *138*, 1928, S. 75, und Physikal. Ztschr. *29*, 1928, S. 174.

[48] Wie es allgemein in der Verschiebung der Absorptionsbanden zum Ausdruck kommt. G. Scheibe, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 1406.

[49] Ber. D. ch. G. *28*, 1895, S. 1291.

Auslösung der Razemisierung durch Spuren von Halogenion.

Darstellung von autorazemisierungsfreiem Brom-bernsteinsäure-dimethylester: I. Gewöhnlicher Ester wurde in Azeton mit Tierkohle geschüttelt und zweimal bei 2·2 *mm* und einer Badtemperatur von 96° destilliert.

0·7 *g* Ester, in 20 cm^3 Azeton gelöst, a_D (2 *dm*) = + 3·58°.

4 Stunden 12 Minuten in einem mit Gummistopfen verschlossenen Quarzreagenzglas auf 41° (siedendes Methylal) erhitzt: a_D (2 *dm*) = + 3·52.

II. Gewöhnlicher Ester zweimal bei 1·5 *mm* destilliert: $Sdp_{1·5} = 76—79°$. Je 0·4 *g* Ester + 20 cm^3 Lösungsmittel in zugeschmolzener Glasampulle auf 52° erhitzt:

Lösungsmittel	Zeit (in Min.)	a_D (2 *dm*)	$k_{52°}$	$k_{50°}$ nach P. Walden [5]
Azeton	0	2·29°		
	243	1·99°	0·00058	0·00185
Nach Zusatz einer mit $AgNO_3$ nicht nachweisbaren Spur von KBr:	0	1·99°		
	281	1·20°	0·0018	
	504	0·77°	0·0019	0·00185

Derselbe Ester nach einen Monat langem Stehen über KOH:

1. Azeton	0	2·41°		
	317	2·23°	0·00025	
	1248	0·84°	(0·00085)	0·00185
2. Azeton	0	2·40°		
	995	unverändert	0	
Nach Zusatz von etwas NaBr:				
	0	2·40°		
	353	0°		
3. Benzylzyanid	0	2·75°		
	1105	1·71°	0·00043	
	1286	1·63°	0·00041	
		Mittel	0·00042	0·00057

4. 0·25 *g* Ester + 15 cm^3 Azeton, das mit NaCl gesättigt war. Temperatur 20°.

Zeit in Stunden	a_D (2 *dm*)	Drehungsabnahme
0	1·97°	
147	1·43°	27·4 %

Razemisierung in Azeton.

	g Ester	Lösungsmittel	Vol. d. Lsg.	Zeit in Std.	a_D (2 *dm*)	K (20°)
1.	0·6	Azeton mit KBr gesättigt (etwa 7×10^{-4} normal)	25 cm^3	0	2·75°	
				22·5	0·35°	0·092
2.	0·45	etwa 7×10^{-5} normal KBr in Azeton	25 cm^3	0	2·03°	
				45·9	1·71°	0·0037
				127·9	1·33°	0·0033
					Mittel	0·0035
3.	0·45	Das Lösungsmittel wie im Versuch 2, aber vor Zusatz des Esters, $1^1/_2$ Tage lang mit Ag-Tressen geschüttelt	25 cm^3	0	2·03°	
				217	2·09°	0

Vergleich der Razemisierung durch Chlorid, Bromid und Jodid. Neutralsalzwirkung.

Je 0·6 *g* Ester + Lösungsmittel zu 25 cm^3 aufgefüllt.

Lösungsmittel: 0·0218 normale Salzlösung in 80%igem Azeton. (20 cm^3 mit Azeton zu 100 cm^3 aufgefüllt.)

		Zeit in Std.	α_D (2 *dm*; in Graden)	K (20°)
1.	in 80%ig. Azeton	0	2·63	
		112	2·63	0
2.	KNO_3 „ „ „	0	2·63	
		112	2·63	0
3.	NaCl „ „ „	0	2·51	
		113	2·16	0·0013
4.	KBr „ „ „	0	2·55	
		112·3	1·23	0·0065
5.	KJ „ „ „	0	2·56	
		45·2	1·31	0·015
6.	KBr + KNO_3 (0·2 *g* KNO_3 in 100 cm^3 der Lösung), in 80%ig. Azeton	0	2·65	
		45·1	1·99	0·0064

Hemmung der Razemisierung.

Für diese Versuche wurden Esterpräparate verwendet, deren Lösungen schon nach eintägigem Stehen bei 16—20° deutlichen Drehungsabfall zeigten.

a) Silber. 1. 3 *g* Ester + 60 cm^3 Azeton im Meßkölbchen im 16°-Thermostaten aufbewahrt:

Zeit in Stunden	α_D (2 *dm*; in Graden)	K (16°)
0	5·24	
18·08	4·96	0·0030
68·3	4·32	0·0028
113·3	3·80	0·0028
168·3	3·28	0·0028
230·5	2·80	0·0027
Ag-Tressen zugesetzt:	Mittel	0·0028
308	2·76	0

2. Eine etwa 5%ige Lösung des Esters in Azeton zeigte bei 12 Tage langem Aufbewahren im Silbertiegel bei Zimmertemperatur oder bei 134 Minuten langem Erhitzen auf 55° (siedendes Azeton) in versilberter Glasampulle keine Drehungsabnahme. Erst nach Zusatz von KBr sank die Drehung.

b) Kupfer, Quecksilber, Bleioxyd. Unwirksamkeit von Magnesium. Je 20 cm^3 einer Lösung von 1·5 *g* Ester in 120 cm^3 Azeton. Zusatz weniger Gramme Cu-Drehspäne, Hg, PbO oder Mg-Pulver. Temperatur: 20°.

Zeit in Stunden	Kontrolle (ohne Zusatz)	Cu	Mg	Hg	PbO
0	1·31°	1·31°	1·31°	1·31°	1·31°
48	0·79°	1·33°	0·86°	1·34°	1·25°
96			0·52°		

c) Silber- und Bleibromid. 0·18 *g* Ester in 15 cm^3 Azeton gelöst, das mit AgBr geschüttelt, und davon abfiltriert worden war. Temperatur: 20°.

Zeit in Stunden	Kontrolle	AgBr
0	1·48°	1·56°
22	1·33°	1·57°
72·4	0·97°	
	$PbBr_2$ zugesetzt:	
554	1·02°	1·32°

d) Tierkohle und Zinkbromid. Je 0·25 *g* Ester + 15 cm^3 Azeton. Temperatur: 20°.

Zeit in Tagen	Kontrolle	$ZnBr_2$
0	1·99°	2·05°
1	1·71°	
	Mit Tierkohle versetzt:	
3	1·33°	
5	1·31°	
27	0·77°	2·00°

e) Kupfersulfat. Eine Lösung von 0·4 *g* Ester in 20 cm^3 Azeton, die mit ein wenig wasserfreiem $CuSO_4$ geschüttelt worden war, zeigte nach fünftägigem Stehen bei 16°, weiterhin auch nach Zusatz eines Tropfens Wasser keine Drehungsabnahme.

f) Zink. „Aseptischer" Versuch. Ester und Azeton im Quarzgefäß destilliert. Versuch im Quarzreagenzglas. Quarzpolarisationsrohr. Temperatur: 16°.

Zeit in Stunden:	0	15·3	190·8	286	Zinkspäne 350.
α_D (2 *dm*; in Graden):	5·72	5·68	4·88	4·27	zugesetzt: unverändert.

Nach Zusatz von etwa ½ *g* KBr sank die Drehung wieder.

g) Razemisierung in Polarisationsröhren: Je 1·5 *g* Ester + 20 cm^3 Azeton in verschiedenen Polarisationsröhren im 16°-Thermostaten aufbewahrt.

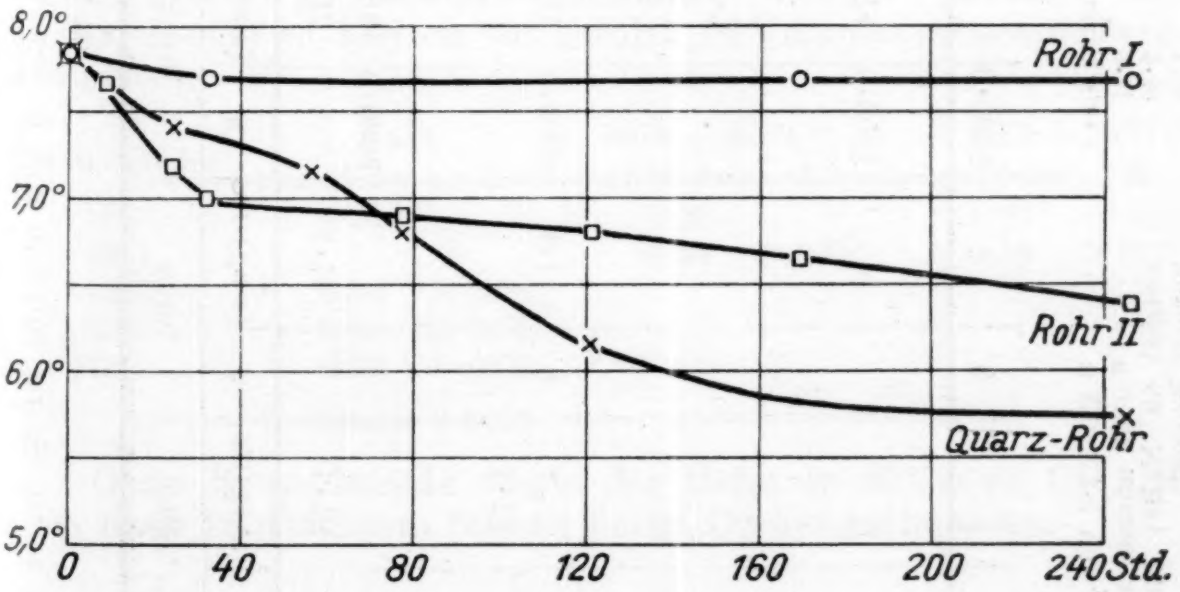


Fig. 1.
Die Abszissen stellen die Zeit in Stunden, die Ordinaten die Drehung in Graden dar.

Ähnliche Unterschiede der Razemisierungsgeschwindigkeit ergaben sich auch, wenn die einzelnen Röhren bei Zimmertemperatur nebeneinander lagen.

Razemisierung in Methylalkohol.

Der verwendete Methylalkohol war „azetonfrei" von Siegfried, Zofingen (Schweiz), die Salze wasserfrei.

a) HBr, NaBr, NH_4Br, $CaBr_2$, $ZnBr_2$, $ZnBr_2 + NaBr$, $SnBr_4$. (0·678 normal Bromid). 4 Volumprozent Ester.

Temperatur: 20°.

Zeit in Std.	HBr		NaBr		NH_4Br		$CaBr_2$		$ZnBr_2$		$SnBr_4$[51]		$ZnBr_2 + NaBr$[52]	
	α_D (2 dm)	K	α_D (2 dm)	K	α_D (2 dm)	K	α_D (2 dm)	K	α_D (2 dm)	K	α_D (2 dm)	K	α_D (2 dm)	K
0	3·98		3·93		3·71		4·15		4·18		1·75		4·42	
14·8							3·79	0·0062						
19·8	3·43	0·0075	3·34	0·0082										
38·0					2·92	0·0066								
47·8											1·73	0	3·68	(0·0038)
62·5							2·87	0·0059	4·14[50]	0				
88·3	2·16	0·0069	1·90	0·0082										
92·2					2·03	0·0065								
100·6													2·83	0·0044
113·0					1·79	0·0065								
151·4													2·28	0·0044
217·2													1·69	0·0044
303·0							0·74	0·0057						
650·1			0											
Mittel:		0·0072		0·0082		0·0065		0·0059		0		0		0·0044

[50] 15 cm^3 der Lösung mit 5 cm^3 Wasser verdünnt:

Zeit in Stunden	α_D (2 dm)
0	2·81
92·2	2·48
401	1·40

[51] Etwa 1·6 Vol.-Proz. Esterlösung.

[52] 0·678 normal an $ZnBr_2$ und 0·678 normal an NaBr; insgesamt $2 \times 0{\cdot}678$ normal Bromid.

b) 0·678 n. NaBr. 1·6 Volumprozente Ester. Temperatur 20°.

Zeit in Stunden	α_D (2 *dm*)	*K*
0	1·72	
63·0	1·00	0·0086
115·7	0·68	0·0081
	Mittel:	0·0083

c) HBr in 0·066 n. Lösung. Gehalt an Ester: 4 Volumprozente. Temperatur 20°.

Zeit in Stunden	α_D (2 *dm*)	*K*
0	3·76	
814·8	2·88	0·00033
1008	2·71	0·00033
	Mittel:	0·00033

d) LiCl und KJ in 0·68 n. Lösung. Gehalt an Ester: 1·6 Volumprozente. Temperatur 20°.

	LiCl	KJ
Zeit in Stunden	α_D (2 *dm*)	α_D (2 *dm*)
0	1·74	1·48
49		0 [53]
69·3	1·66	

e) NaBr, 0·678 n., in 50%igem Methanol. Neutralsalzwirkung. 50%iges Methanol = 500 cm^3 Wasser mit Methylalkohol zu 1000 cm^3 aufgefüllt. 1·6 Volumenprozente Ester. Temperatur: 20°.

	NaBr		NaBr + KNO_3 [54]		NaBr + NaCl [55]	
Zeit in Stunden	α_D (2 *dm*)	*K*	α_D (2 *dm*)	*K*	α_D (2 *dm*)	*K*
0	1·34		1·38		1·27	
39·1			1·04	0·0072	0·96	0·0072
45·3	0·94	0·0078				
73·7	0·80	(0·0070)				
113	0·56	0·0078				
	Mittel:	0·0078				

Ohne Bromidzusatz zeigte der Ester in 50%igem CH_3OH auch nach fünftägigem Stehen keine Drehungsabnahme.

Razemisierung in Gemischen organischer Lösungsmittel.

Je 5 cm^3 einer Lösung des Esters in mit KBr gesättigtem Azeton wurden mit reinem Azeton, Benzol und Methylalkohol auf 25 cm^3 aufgefüllt. Zimmertemperatur.

[53] Infolge J-Ausscheidung stark gebräunt. Durch Schütteln mit Hg vor der Polarisation entfärbt.

[54] Gehalt an KNO_3: 2 Volumprozente.

[55] Gehalt an NaCl: 2 Volumprozente.

a) HBr, NaBr, NH_4Br, $CaBr_2$, $ZnBr_2$, $ZnBr_2$ + NaBr, $SnBr_4$. (0·678 normal Bromid). 4 Volumprozent Ester.

	Azeton + KBr		
	+ Azeton	+ Benzol	+ Methanol
Zeit in Stunden	α_D (2 *dm*)	α_D (2 *dm*)	α_D (2 *dm*)
0	1·11	1·67	1·36
146	0·47	1·66	1·40

Razemisierung der Mononitro-diphensäure in Zyklohexanon bei 60°.

Je 0·1 *g* Säure + 10 cm^3 Zyklohexanon (für den „aseptischen" Versuch in Quarz destilliert) wurden in mit Gummistopfen verschlossenen Reagenzgläsern bei 60° im Thermostaten aufbewahrt.

	Glasreagenzglas			Quarzreagenzglas (auch in Quarz polarisiert)		
Zeit in Std.	α_D (2 *dm*)	*K*	*k*	α_D (2 *dm*)	*K*	*k*
0	0·80			0·81		
5	0·73			0·81		
25·5	0·45	0·023	0·0038	0·72	0·0046	0·00077
0	In Quarzglas überfüllt:			Ein Körnchen Na-Alkoholat zugesetzt:		
21·5	0·25			0·44		

Zum Mechanismus.

I. Razemisierungsversuche.

1. (+)-Chlor-bernsteinsäure-dimethylester.

a) 0·35 *g* Ester mit 7% HCl-haltigem Eisessig zu 10 cm^3 aufgefüllt.

α_D (2 *dm*) = + 2·14°.
Nach 21·5 Stunden bei 25°: α_D (2 *dm*) = + 2·00°.

b) Die Drehung des Esters in 0·8 n. HCl-Eisessig nahm bei 25° in 5 Tagen von +4·31° auf +4·18° ab; bei weiterem 13tägigem Stehen bei 40° auf +3·20° und weiterhin bei 60° nach 15 Tagen auf 0·67°.

c) 0·4 *g* Ester mit 0·678 n. NaBr in 50%igem Methylalkohol zu 25 cm^3 aufgefüllt.

α_D (2 *dm*) = + 0·48°.
Nach 3 Tagen bei 20°: α_D (2 *dm*) = unverändert.

2. (—)-Phenyl-chloressigsäure-methylester.

a) 0·5 *g* Ester + 20 cm^3 Methylalkohol.

α_D (2 *dm*) = — 2·83°.
26·8 Std. auf 65° erhitzt (siedender Methylalkohol): α_D (2 *dm*) = — 2·77°.

b) (0·1 *g* Ester + 15 cm^3 abs. CH_3OH) = 12·4 *g* + 1·4 *g* $CaCl_2 \cdot 2H_2O$[56].

α_D (2 *dm*) = — 0·83°.
16 Stunden auf 65° erhitzt: α_D (2 *dm*) = — 0·17°.

[56] Zur Entfernung alkalischer Verunreinigungen wurde das käufliche Chlorkalzium in einer Chlorwasserstoffatmosphäre stehen gelassen, der überschüssige Chlorwasserstoff im Vakuum abgesaugt.

3. (—)-Methyl-phenyl-chloressigsäure-äthylester.

a) 0·8 *g* Ester + 12 cm^3 abs. Alkohol.

α_D (2 *dm*) = — 0·41°.
22 Stunden auf 65°: α_D (2 *dm*) = unverändert.

b) 9·4 *g* der Lösung a) + 1·1 *g* $CaCl_2 . 2 H_2O$.

α_D (2 *dm*) = — 0·54°.
22 Stunden auf 65°: α_D (2 *dm*) = — 0·59°.

II. Komplexe.

Das wasserfreie Kalziumhalogenid, mit einem Überschuß (mindestens 2½ Mole) des Esters versetzt, wurde in abs. Alkohol (Methyl- bzw. Äthyl-) gelöst. Nach Verdampfen des Alkohols im Hochvakuum bei 45° Badtemperatur fiel entweder der gebildete Komplex oder unverändertes Kalziumhalogenid (Alkohol enthaltend) aus. Zur Entfernung überschüssigen Esters digerierte ich mit Äther oder Benzol. Falls sich die Komplexe nicht analysenrein abschieden [57], konnte ihre Zusammensetzung durch Ermittlung des direkt titrierbaren Halogens pro Gesamthalogen (nach Hydrolyse mit starkem, alkoholischem Alkali) bestimmt werden. Damit war die Anzahl der mit einem Mol Kalzium-Halogenid verbundenen Mole Ester gefunden.

1. Bernsteinsäure-diäthylester.

a) $CaCl_2$: 1 *g* $CaCl_2$ + 2·5 *g* Ester.

Weiße Kristalle. Bei mikroskopischer Betrachtung: filzige Nadeln (zwischen gekreuzten Nikols: grau). Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich der Ester in öligen Tröpfchen ab.

0·2906 *g* Substanz verbrauchen 28·28 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
$C_8H_{14}O_4 . 2 CaCl_2$. Ber. Cl 35·81%. Gef. Cl 34·51%.

b) $CaBr_2$: 1 *g* $CaBr_2$ + 5 *g* Ester; starke Erwärmung.

Schöne, weiße Kristalle, die im Mikroskop rechteckige Grundform zeigen. Zwischen gekreuzten Nikols lebhafte Interferenzfarben. Die Rechtecke zerfallen in der angedeuteten Weise in Teile von gleicher Farbe. 

Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung des Esters in Form von Öltröpfchen. Werden die Kristalle im Glührörchen langsam erhitzt, so destilliert unter Verkohlung des Rückstandes der Ester heraus. Ein in den Dampf gehaltenes Thermometer steigt bis auf 180—182°.

0·5353 *g* Substanz verbrauchen 28·63 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
$C_8H_{14}O_4 . CaBr_2$. Ber. Br 42·74%. Gef. Br 42·74%.

---

[57] Diese sind offenbar in geringem Maße durch jenes Kalziumhalogenid verunreinigt, das durch Umsetzung des halogenierten Esters mit Kalziumhalogenid unter gegenseitigem Austausch des Halogens entsteht. Daß durch diesen Umsatz Komplexbildung weder vorgetäuscht noch verhindert werden kann, zeigt eine einfache Überlegung an Hand der Tabelle 2, S. 800.

c) CaJ_2: 1 *g* CaJ_2 + 2 *g* Ester.

Schwach gelblich gefärbte Kristalle. (Rechteckige Nadeln.) Hygroskopisch. Bei längerem Stehen im Licht Zersetzung unter Braunfärbung. Wasser löst CaJ_2 heraus.

0·2813 *g* Substanz verbrauchen 9·21 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

$2\,C_8H_{14}O_4.CaJ_2$. Ber. J 39·53%. Gef. J 41·55%.

$C_8H_{14}O_4.CaJ_2$. Ber. J 54·24%.

d) NaBr: 0·8 *g* NaBr + 4 *g* Ester.

Kubische Kristalle.

0·1007 *g* Substanz verbrauchen 9·67 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

NaBr. Ber. Br 77·67%. Gef. Br 76·75%.

2. Chlor-bernsteinsäure-dimethylester.

a) $CaCl_2$: 1 *g* $CaCl_2$ + 2·5 *g* Ester. Keine Wärmetönung. Weiße Kristalle (Nadeln).

Beim Erhitzen im Glührörchen siedet Methylalkohol heraus. Sp. 65—68°.

0·2002 *g* Substanz mit Wasser zu 25 *cm*³ aufgefüllt (keine Esterabscheidung).

10 *cm*³ verbrauchen 10·60 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

Nach Hydrolyse verbrauchen 10 *cm*³ der Lösung 10·72 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

$(CaCl_2 + 1{\cdot}25\,CH_3OH)$[58]. Gef. Cl 46·94%.

Das erhaltene Kalziumchlorid-Alkoholat wurde mit 2 *g* Ester versetzt und im Hochvakuum auf 85° erhitzt, bis der Ester überzudestillieren anfing. Auch in diesem Versuche bildete sich kein Ester-Komplexsalz.

b) $CaBr_2$: 0·5 *g* $CaBr_2$ + 2·8 *g* Ester. Keine Wärmetönung. 0·2202 *g* Substanz mit Alkohol zu 25 *cm*³ aufgefüllt.

10 *cm*³ verbrauchen 4·31 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

Nach Hydrolyse: 10 *cm*³ verbrauchen 6·16 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

$C_6H_9O_4Cl.CaBr_2$. Ber. Br 42·02%. Gef. Br 39·11%.

Bromid-Brom: Ester-Chlor = 2 Br: 0·9 Cl.

c) CaJ_2: 0·5 *g* CaJ_2 + 2 *g* Ester. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols hinterblieb ein brauner Sirup, aus dem durch Äther die Additionsverbindung ausgefällt wurde.

Gleichen Teilen einer Lösung entsprach vor und nach Hydrolyse ein Verbrauch von 13·12 bzw. 18·54 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

Jodid-Jod: Ester-Chlor = 2 J : 0·8 Cl.

3. Brom-bernsteinsäure-dimethylester.

a) $CaCl_2$: 1 *g* $CaCl_2$ + 4 *g* Ester. Keine Erwärmung. Weiße Kristalle (schöne Nadeln).

0·3743 *g* Substanz in Wasser zu 50 *cm*³ gelöst (vollständig löslich).

10 *cm*³ verbrauchen 9·59 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

Nach Hydrolyse: 10 *cm*³ verbrauchen 9·53 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.

$(CaCl_2 + 1{\cdot}5\,CH_3OH)$[58]. Gef. Cl 45·43%.

---

[58] Diese und die folgenden derartigen Formeln sollen nur den Alkoholgehalt des erhaltenen Ca-Halogenids charakterisieren und sind keine Formulierung eines Komplexes.

b) $CaBr_2$: 2 *g* $CaBr_2$ + 7 *g* Ester.
Weiße Kristalle (nadelförmige Rhomben).
0·5156 *g* Substanz zu 25 cm^3 in Alkohol gelöst.

10 cm^3 verbrauchen 16·35 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
Nach Hydrolyse: 10 cm^3 verbrauchen 16·46 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
$(CaBr_2 + 1 \cdot 75\, CH_3OH)$[58] Gef. Br 63·36%.

c) CaJ_2: 0·5 *g* CaJ_2 + 2·5 *g* Ester. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols hinterblieb ein braungefärbter Sirup, aus dem durch Äther ein gelbbraunes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver ausgefällt werden konnte.

Löst sich in Wasser unter Abscheidung des Esters (braungefärbtes Öl).

0·6111 *g* Substanz zu 25 cm^3 mit Alkohol aufgefüllt.

10 cm^3 verbrauchen 10·48 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
Nach Hydrolyse: 10 cm^3 verbrauchen 14·93 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
Jodid-Jod: Ester-Brom = 2 J = 0·9 Br.

d) $ZnBr_2$: 2 *g* $ZnBr_2$ + 12 *g* Ester. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols blieb das $ZnBr_2$ im Ester gelöst. Es wurden unter 16·5 *mm* bei 114—117° (unkorr.) 5·8 *g* Ester abdestilliert. Die ausfallenden Kristalle wurden erst mit Benzol, dann mit Äther gewaschen.

Gleiche Teile einer Lösung verbrauchten vor bzw. nach der Hydrolyse 10·74 und 10·78 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.

e) NaBr.: 0·8 *g* NaBr + 3 *g* Ester.
NaBr unverändert zurückgewonnen.

4. Phenyl-bromessigsäure-äthylester.

0·5 *g* $CaBr_2$ + 3 *g* Ester.
Nach dem Abdunsten des Alkohols blieb das Bromid in Lösung, auch nach Erhitzen auf 70° im Hochvakuum. Durch Äther konnte ein amorpher Niederschlag ausgefällt werden.

0·1921 *g* Substanz zu 25 cm^3 in Wasser gelöst (restlos löslich).

10 cm^3 verbrauchen 5·98 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
Nach Hydrolyse: 10 cm^3 verbrauchen 5·96 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
$(CaBr_2 + 1 \cdot 25\, C_2H_5OH)$[58]. Gef. Br 62·20%.

Methyl-äthyl-bromessigsäure-(—)-menthylester.

Eine Mischung von 12 *g* Methyl-äthyl-bromessigsäure und 4 *g* (—)-Menthol ($[\alpha]_D$ in Alkohol = —46°), das 6 *g* trockenen Bromwasserstoff enthielt, wurde 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. (Es eignet sich auch HCl zur Veresterung.) Die mit Äther verdünnte, mit Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Lösung ergab bei der Vakuumdestillation einen Ester vom Sp_{13} = 149—153° (unkorr.).

Nochmals fraktioniert: $Sp_{15 \cdot 5}$ = 153—154° (unkorr.).

0·3711 *g* Substanz zu 25 cm^3 mit Alkohol aufgefüllt:

$[\alpha]_D$ in Alkohol $= \frac{-1{\cdot}65^0.100}{2.1{\cdot}4844} = -55{\cdot}6^0.$

20 cm^3 dieser Lösung entsprachen 9·32 cm^3 $n/10$ $AgNO_3$.
$C_{15}H_{27}O_2Br$. Ber. Br 25·05%. Gef. Br 25·09%.

Rechtsdrehende Methyl-phenyl-bromessigsäure (Bromhydratropasäure).

Darstellung: Durch Einwirkung von HBr auf Atrolaktinsäure (R. Fittig und H. Kast, Liebigs Ann. *206*, 1880, S. 28).

$[\alpha]_D$ der angewandten (+)-Atrolaktinsäure (in Alkohol) $= \frac{+0{\cdot}46^0.100}{2.0{\cdot}839} =$
$= +27{\cdot}4^0.$

Methyl-phenyl-bromessigsäure: F.P. 86—87° (korr.).

$[\alpha]_D$ (Alkohol) $= \frac{+0{\cdot}03^0.100}{2.0{\cdot}989} = +1{\cdot}52^0.$

0·1971 *g* Substanz entsprachen 8·49 cm^3 $n/10$ $AgNO_3$.
$C_9H_9O_2Br$. Ber. Br 34·90%. Gef. Br 34·40%.

Herrn Professor Richard Kuhn danke ich für das fördernde Interesse, durch das er diese Arbeit unterstützte, aufs herzlichste.

Über die Methoden zur Bestimmung absoluter Potentiale

Von

Jean Billiter

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wenige Fragen der Elektrochemie sind noch so umstritten wie diejenige nach der Absolutgröße der Lösungstensionen bzw. der Einzelpotentiale. Die Messung elektromotorischer Kräfte von Ketten führt nicht zu ihrer Kenntnis, weil sie bei Kombinationen von Elektrodenpaaren herausfallen, und so sieht man sich gezwungen, aus der Beobachtung und der Messung mancher Vorgänge und Erscheinungen Schlüsse auf die Größe der Einzelpotentiale zu ziehen, was meist nur auf Grund gewisser Annahmen möglich ist, deren Richtigkeit zweifelhaft, wenn nicht unkontrollierbar ist.

Helmholtz sprach zuerst die Vermutung aus, die von Lippmann entdeckte Erscheinung, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei zunehmender kathodischer Polarisation ein Maximum erreicht, um bei weiterer Polarisation wieder abzunehmen, sei dadurch zu erklären, daß der elektrische Gegensatz: Hg/Lösung (und damit die elektrostatische Abstoßung gleichgeladener Quecksilberteilchen in der Oberfläche, welche eine Gegenkraft zur Oberflächenspannung bilde) im Maximum verschwinde. Das Potential $\varepsilon_H = 0{\cdot}277$ Volt, bei welchem dieses Maximum in normalen Fällen erreicht wird, sollte damit den Nullpunkt des absoluten Potentials vorstellen.

Dasselbe Potential stellt sich bekanntlich auch an einer Tropfelektrode in derselben Lösung ein und Ostwald nahm an, daß die fortdauernde Oberflächenvergrößerung, welche das flüssige Metall bei seiner Auflösung in feine Tropfen hier erfährt, zum Ausgleiche der Potentialdifferenz führe. Palmaer[1] hat dieses Potential möglichst genau gemessen und hat festgestellt, daß sich die $Hg^{\cdot}$- und NO_3'-Konzentration in Richtung der fallenden Quecksilbertropfen, aber in ungleichem Maße vermehrt. Die Zunahme der $Hg^{\cdot}$-Konzentration betrug unten 0·044, diejenige der NO_3' 0·017. Die Bedeutung dieser Erscheinung ist aber nicht ohne Willkür zu interpretieren

[1] Z. physikal. Chem. 25, 1898, S. 265, 28, 1899, S. 1899.

[2] Man kann ja ebensowohl annehmen, daß Quecksilber dabei unter Ionenbildung in Lösung gehe, daß die Ionen aber langsam wegdiffundieren und deshalb mit dem Hg hinabgeführt werden, als daß Ionen auf Hg niedergeschlagen und mit demselben mitgeführt werden, also ebensogut $P>p$ wie $P<p$ annehmen. Nimmt man hinwiederum an, daß eine reine Adsorptionserscheinung vorliegt, so spräche die größere Adsorptionsfähigkeit für $Hg^{\cdot}$ dafür, daß das Quecksilbermetall negativ geladen ist.

Die Richtigkeit der Grundannahmen und die Zuverlässigkeit der nach diesen Methoden ermittelten Einzelpotentiale wurde nicht bezweifelt, solange sie die einzigen bildeten, über welche man verfügte, dies änderte sich aber, als neue Methoden ersonnen wurden und Werte lieferten, welche um nicht weniger als rund dreiviertel Volt nach der Sauerstoffseite von ihnen abwichen. Diese neueren Methoden stützen sich auf folgende Grunderscheinungen.

1. Beobachtung der Bewegungsrichtung (makroskopischer, mikroskopischer bzw. submikroskopischer Teilchen) im Stromgefälle unter der Annahme, daß positiv geladene Teile zur Kathode, negativ geladene zur Anode wandern, bzw. Beobachtung der Potentiale, bei welchen diese Bewegungsrichtung sich umkehrt:

a) durch Ablenkung aufgehängter feiner Drähte [3] (Pt);

b) durch Wanderung kolloidaler Metalle in verschiedenen Lösungen und Messung der Potentiale, bei welchem die Bewegungsrichtung sich umgekehrt unter der Annahme, daß die suspendierten Teilchen das gleiche Potential besitzen wie kompakte Elektroden aus demselben Metall (Pt, Hg, Ag, Au, Pd). Resultat $\varepsilon_H = +0{\cdot}4$ bis $0{\cdot}5$ Volt.

c) durch Ablenkung einer Metallnadel, welche an einem Faden über vier Quadranten des gleichen Materials innerhalb des Elektrolyten aufgehängt ist, bei kreuzweiser Ladung der Quadranten und Ermittlung der Konzentration des Elektrolyten, bei welchem das Drehmoment verschwindet [4]; Ergebnis an Silber $\varepsilon_H = 0{\cdot}435$ bis $0{\cdot}535$ Volt.

d) Umkehrung des Versuches c) und Beobachtung des Sinnes von Strömen, welche durch bewegte, feste Metallpartikeln in bestimmten Elektrolyten erzeugt werden ([3]) gemessen an Ag, Pt passiviertes Fe, Au, amalgamiertes Au). Ergebnis: $\varepsilon_H = +0{\cdot}425$ bis $0{\cdot}50$ Volt bzw. Beobachtung von Strömen, welche durch Bewegung von Lösungen an Quecksilberelektroden erzeugt werden [6]. Ergebnis dasselbe;

e) durch Strömungsströme beim Durchpressen von Silbersalzlösungen durch Silberkapillaren [7].

2. Untersuchung der Veränderungen von Lösungen in Umgebung von Tropfelektroden mit Hilfe von Sonden [8]. Unter der Annahme, daß die beobachteten Änderungen der Potentialdifferenzen einen Rückschluß auf die $Hg^{\cdot}$-Konzentration ziehen lassen, ergab sich das Resultat: $\varepsilon_H = +0{\cdot}4$—$0{\cdot}5$ Volt.

3. Bildung neuer Oberflächen und Beobachtung des Ladungssinnes gegen unveränderte Oberflächen unter der Annahme, daß sich die neue Oberfläche bei $P > p$ negativ, bei $P < p$ positiv aufladen muß.

---

[3] J. Billiter, Drudes Ann. d. Physik, *11*, 1903, S. 902; Z. Elektrochem. 8, 1902, S. 638.

[4] A. Garrison, Journ. Amer. Chem. Soc. *45*, 1923, S. 37.

[5] Freundlich und Mäkelt bestätigten später für Silber die Richtigkeit der Versuchsresultate, deuteten sie aber anders (Annahme reibungselektrischer Vorgänge), Z. Elektrochem. *15*, 1909, S. 161.

[6] J. Billiter, Z. physikal. Chem. *48*, S. 542.

[7] Physikal. Ztschr. 2, 1902, S. 146.

[8] J. Billiter, Z. physikal. Chem. *48*, 1904, S. 513.

a) durch Oberflächenvergrößerungen an Quecksilber[9], Resultat dasselbe, jedoch auch Sondererscheinungen, welche im späteren besprochen werden;

b) durch Dehnung von Drähten, Resultat undeutlich, im folgenden eingehender besprochen[10];

c) neuerdings nach der schönen Schabmethode von Bennewitz[11], mit Hilfe welcher qualitative und quantitative Messungen abermals den Wert $\varepsilon_H = +0{\cdot}475 \pm 0{\cdot}005$ Volt ergeben.

4. Fällt man kolloidale Metalle, deren Wanderungsrichtung bekannt ist, durch Elektrolytzusatz aus, so beobachtet man, daß ungleiche Mengen von Anionen und Kationen in den Niederschlag gelangen (mehr Anionen, wenn das Kolloid zur Kathode wandert und vice versa). Die analytische Bestimmung derselben, bzw. der bei der Fällung hervorgerufenen Titeränderung der Lösung, weist wieder einen Umkehrpunkt im selben Potentialgebiete auf[12].

5. Durch Aufladen von Elektroden bekannter Polarisationskapazität und Messung der Entladestromstärke mittels eines ballistischen Spiegelgalvanometers läßt sich das absolute Potential berechnen[13]. Resultat mit Silberelektroden $\varepsilon_H = 0{\cdot}485$ Volt, mit Kupferelektroden $\varepsilon_H = 0{\cdot}495$ Volt.

Alle diese, zum Teil voneinander sehr verschiedenen Methoden liefern also ein übereinstimmendes Resultat und viele andere Argumente sprechen noch für die Richtigkeit des Nullpotentials $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ Volt und für die Unrichtigkeit des Nullpotentials $\varepsilon_H = -0{\cdot}277$ Volt. Berechnet man z. B. die absolute Lösungsgeschwindigkeit (in Analogie zu der absoluten Verdampfungsgeschwindigkeit aus dem Dampfdruck) vergleichsweise aus der Lösungstension, welche einmal dem ersten, dann dem zweiten Nullpotential entspricht, so liefert die erste Rechnung Resultate, welche sich mit den wirklichen Verhältnissen vereinen lassen, während die Berechnung auf Grund eines Nullpotentials von $\varepsilon_H = -0{\cdot}277$ Volt viel, viel zu kleine Lösungstensionen liefert und damit auch Lösungsgeschwindigkeiten, die ganz unmöglich mit den Erfahrungstatsachen in Einklang zu bringen sind[14].

Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß sich die Lage des Nullpotentials $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ auch sonst besser in unsere Anschauungen einfügt, und daß die aus dieser Lage gezogenen Folgerungen ungezwungen dem chemischen Gefühle entsprechen, welchem es fremdartig vorkommen müßte, daß die Lösungstension unedler Metalle wie Fe gar so gering sein sollte, daß in ihren konzentrierten Salzlösungen $P < p$ sein sollte, daß man erst erhebliche kathodische Polarisationen bei Cu usw. aufwenden müßte, um

---

[9] J. Billiter, Z. physikal. Chem. *49*, 1904, S. 544.
[10] J. Billiter, Z. Elektrochem. *14*, 1908, S. 624.
[11] Z. physikal. Chem. *124*, 1926, S. 115.
[12] J. Billiter, Z. physikal. Chem. *45*, 1903, S. 327.
[13] Bennewitz, l. c., S. 131.
[14] Bennewitz, l. c., S. 134.

ihre für gewöhnlich positive Ladung auszugleichen, während man allgemein beobachtet, daß diese Metalle erhebliche Elektroaffinität besitzen usw., in suspendierter, z. B. in kolloidaler Form zur Anode wandern, bei ihrer Ausfällung durch Elektrolyte Kationen mitreißen, lauter Argumente, welche dafür sprechen, daß sie für gewöhnlich negativ geladen sind, und daß darin ein Unterschied gegenüber den Edelmetallen besteht, welche allein in ihren konzentrierten Salzlösungen positive Ladungen gegen die Lösung anzunehmen befähigt sind.

Trotzdem gilt noch heute, obgleich viele dieser Beobachtungen und Bestimmungsmethoden bereits älter wie ein Vierteljahrhundert sind, die Frage noch nicht für so weit geklärt, daß es nicht noch Anhänger des früher als richtig angesehenen Nullpotentials $\varepsilon_H = -0{\cdot}277$ geben würde. Gewisse Einwände lassen sich allerdings gegen die Genauigkeit der Bestimmungen erheben, welche zu dem Werte $\varepsilon = +0{\cdot}475$ führen; denn die Methoden, die unter 1—5 angeführt sind, liefern alle kein Potential, welches man, wie etwa das der Tropfelektrode in Schwefelsäurelösung, unmittelbar und mit Präzision messen könnte, sondern zwei Grenzpotentiale, innerhalb welcher das Nullpotential eingeschlossen werden muß, wenn sie nicht das Produkt komplizierter Rechnung sind wie 5. Allerdings weichen die Potentiale von Tropfelektroden und die Lage des Maximums der Kapillarkurve, welche unter verschiedenen Bedingungen ermittelt wurden, mindestens ebenso weit voneinander ab.

Der Haupteinwand, wohl der einzige namhafte, welchen man gegen die zweite Gruppe von Methoden erhebt, ist derjenige, daß Adsorptionspotentiale das Meßresultat entstellen, eine Ansicht, welche hauptsächlich durch Freundlich[15] vertreten wird. Nach den allgemeinen Anschauungen, an deren Entwicklung er vielen Anteil genommen hat, unterscheidet man ein ε-Potential als Potential der festen Wand, also der Metallfläche gegen die bewegliche Flüssigkeit und ein ζ-Potential der unmittelbar an der Wand anliegenden, von ihr nicht leicht zu trennenden dünnen Flüssigkeitsschicht gegen die übrige, leicht bewegliche Flüssigkeit, und Freundlich ist der Ansicht[16], daß nach den Methoden 1—4 ζ-Potentiale und nicht ε-Potentiale gemessen werden.

Dieser Einwand ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen und es ist wohl unbedingt zuzugeben, daß er die Ursache von Ungenauigkeiten bei der Auswertung elektrokinetischer Beobachtungen trifft. Wenn man aber so weit geht, wie Freundlich es tut, zu behaupten, daß die ζ-Potentiale die ε-Potentiale verdecken, ja ihr Zeichen umkehren können, so übersieht man dabei, daß es sich doch bei letzteren um Differenzen von nicht weniger als drei Viertelvolt handelt, während ζ-Potentiale meist

[15] Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig; Z. Elektrochem. *15*, S. 161.
[16] l. c.

nur Hundertstelvolt zählen und nur in ganz besonderen Fällen, bei Anwesenheit mehrwertiger Ionen, Zehntelvolt und gar einige Zehntelvolt messen. Fast alle Messungen nach der Methode 1—5 wurden aber in Lösungen einwertiger Metallsalze ausgeführt.

Man sucht also auf diese Weise Differenzen von 0·75 Volt durch die Überlagerung einer Potentialdifferenz zu deuten, welche bei geeigneter Versuchsanordnung sicher nur einen kleinen Bruchteil davon ausmacht! Fällt dieser Einwand schon dadurch in sich zusammen, so ist gegen ihn noch geltend zu machen, daß es sich bei den Methoden der zweiten Gruppe (z. B. 1 c, 2, 3 c, 5) doch auch um Fälle handelt, bei welchen das ζ-Potential keine störende Rolle spielen kann, daß aber schließlich Adsorptionspotentiale auch gegen die Meßergebnisse mit Tropfelektroden ins Feld geführt werden können, bei welchen gleichfalls Verschiebungen vorkommen. Man wendet hiegegen zwar ein, daß die gemessenen Effekte dort viel deutlicher sind, übersieht aber dabei, daß man sich auch in einem Gebiete bewegt, in welchem die Metallionenkonzentration ganz außerordentlich gering, die Vorbedingungen für Polarisationen und für solche ζ-Potentiale besonders günstig sind, während das Potential $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ im Gebiete der „unpolarisierbaren" Elektroden liegt.

Trotzdem wird eine Entscheidung, zwischen beiden Nullpotentialen wohl erst dann als unwiderleglich und als endgültig angesehen werden, wenn es gelingt, mit Evidenz nachzuweisen, daß die eine oder die andere der beiden Gruppen von Methoden ganz falsche Resultate liefert, bzw. daß sie nichts über das gesuchte ε-Potential auszusagen vermag.

In der Tat sprechen nun gewichtige Momente gegen die Zuverlässigkeit der ersten Gruppe von Methoden. Oberflächenspannungen sind in so hohem Grade von kleinen Änderungen beeinflußbar, daß die Bedeutung ihrer Größe, gar in kapillaraktiven Lösungen, wie man sie wohl immer dazu verwendet (Zyankalium-Schwefelsäurezusätze), recht undurchsichtig ist; und fände man nicht auch dieselben Potentiale mit Tropfelektroden, so würde wohl niemand dem Meßresultat große Bedeutung beilegen. Auch ist es fraglich, ob man annehmen kann, daß Quecksilber von höherer Oberflächenspannung dieselbe Lösungstension aufweist, und sich nicht etwa wie ein unedleres Metall gegen Hg von normaler Oberflächenspannung verhält[17]. Gewisse Eigentümlichkeiten, welche aber bei der Dehnung bzw. der Bildung neuer Quecksilberoberflächen auftreten, rufen Zweifel hervor, ob man bei unedleren Potentialen als $\varepsilon_H = 0$ an Quecksilber-, ja auch an anderen Metallelektroden überhaupt den Potentialsprung Hg/Lösung bzw. Metall/Lösung mißt und nicht vielmehr ein Wasserstoffpotential.

Ein ganz einfacher Versuch erregt schon solchen Zweifel: Bringt man Quecksilber auf den Boden zweier, durch einen

[17] J. Billiter, Z. physikal. Chem. 1904, S. 171.

Heber und ein Galvanometer verbundener Eprouvetten und neigt die eine derselben, so entstehen in ihr neue Quecksilberoberflächen, welche sich positiv oder negativ aufladen werden müssen, je nachdem P kleiner oder größer ist als p. Im ersteren Falle wird +-, im anderen Falle — Elektrizität von der geneigten zur ruhenden Seite durch das Galvanometer fließen müssen. In der Tat lädt sich das Quecksilber bei größeren Potentialen als $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ Volt positiv, bei kleineren negativ auf; dehnt man aber den Versuch auf ein größeres Spannungsgebiet aus, so findet man, ungefähr beim Potential der Tropfelektrode, abermals eine Zeichenumkehr. Bei kathodischer Polarisation bis zu diesem Potential fließt negative Elektrizität von der gedehnten zur ruhenden Quecksilberfläche, bei noch stärkerer kathodischer Polarisation positive!

Daß diese zweite Umkehr in verkehrtem Sinne nichts mit dem Quecksilberpotential zu tun haben kann, ist evident; um ihre Bedeutung einigermaßen aufzuklären, bemühte ich mich, analoge Versuche mit anderen Metallen auszuführen, u. zw. mit Drähten aus Cu, Ag, Fe, Pt und neuerdings auch Zn, bei welchen ich die Bildung neuer Oberflächen durch Dehnung hervorrief [18]. Je zwei von diesen Drähten wurden unter gleichen Bedingungen kathodisch polarisiert, Pt und Fe auch anodisch polarisiert oder es wurde (beim Cu, Ag und Pt) die Polarisation bzw. Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung durch Oxydations- bzw. Reduktionsmittel in der Lösung herbeigeführt. Das Galvanometer wurde zwischen beiden gleich behandelten Drähten — einer der Drähte wurde gedehnt — geschlossen und kompensiert, während das Galvanometer auf Null einspielte. Bei kathodischer bzw. anodischer Polarisation sind diese Versuche recht schwierig auszuführen, weil es selten gelingt, das Galvanometer zu kompensieren. Bei Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladung durch Oxydations- und Reduktionsmittel sind die Versuche leichter auszuführen. Das Resultat dieser Messungen ist recht sonderbar. Es ergibt sich zwar bei Pt und Ag in Umgebung des Potentials $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ Volt die erwartete Umkehr im erwarteten Sinne, aber sowohl nach der Sauerstoffseite wie nach der Wasserstoffseite findet man weitere Umkehrpunkte, beide aber im umgekehrten Sinne. Diese Umkehrpunkte liegen

beim	Cu	in 2%	Na_2SO_4	zwischen	$-0{\cdot}295$ Volt	und	$-0{\cdot}375$ Volt
„	Ag	„ „	„	„	$-0{\cdot}08$	„ „	$-0{\cdot}16$ „
„	Fe	„ 1 n.	KOH	„	$-0{\cdot}52$	„ „	$-0{\cdot}6$ „
„	Zn	„ 0·1 n.	H_2SO_4	(nicht ermittelt)	über $-0{\cdot}4$ Volt	noch	negativ

und nur beim Platin ist bei kathodischer Polarisation keine solche Umkehr zu beobachten.

Der gedehnte Draht lädt sich bei den Potentialen von ca. $\varepsilon_H = +0{\cdot}45$ Volt bis zu den oben angeführten Umkehrpunkten

[18] In ähnlicher Weise ist dies bekanntlich bereits von Krouchkoll, Ann. chim. phys. *6*, 1889, S. 17, 129, aber über ein beschränktes Spannungsgebiet ausgeführt worden.

negativ gegen den ruhenden Draht auf, bei noch negativeren Potentialen aber positiv!

Bei Entspannung, also bei Oberflächenverringerung kehrt sich der Effekt um, um so deutlicher, je elastischer der Draht ist, sehr undeutlich oder gar nicht am unelastischen Zink.

Ebenso erhält man bei Polarisation durch Reduktionsmittel eine ebensolche Zeichenumkehr im verkehrten Sinne, beim Cu zwischen $\varepsilon_H = -0{\cdot}295$ Volt [Lösung ca 0·07 n. KCN + $Cu(CN)_x$] und $\varepsilon_H = -0{\cdot}375$ Volt [Lösung ca. 0·14 n. KCN + $Cu(CN)_x$].

Aber auch bei anodischer Polarisation zeigt sich dasselbe Phänomen an Pt und Fe, u. zw. erfolgt die Zeichenumkehr an Pt bei anodischer Polarisation zwischen $\varepsilon_H = +1{\cdot}3$ Volt und $\varepsilon_H = +1{\cdot}5$ Volt (in 0·1 n. H_2SO_4) an Fe zwischen $\varepsilon_H = +0{\cdot}87$ und $+0{\cdot}89$ (in 0·1 n. KOH) und bei Sauerstoffbeladung von Pt mittels Kaliumpermanganat zwischen $\varepsilon_H = +1{\cdot}2$ Volt (in ca. 0·05 n. $KMnO_4 + 0{\cdot}005$ n. H_2SO_4) und $\varepsilon_H = +1{\cdot}3$ Volt (in 0·01 n. $KMnO_4 + +0{\cdot}01$ n. H_2SO_4).

Hier lädt sich der gedehnte Draht im Potentialgebiete von $\varepsilon_H = +0{\cdot}4$ bis 0·5 Volt bei fortschreitender anodischer Polarisation bzw. bei fortschreitender Sauerstoffbeladung zunächst positiv auf, um sich bei weiterer Steigerung der Polarisation bzw. der Sauerstoffbeladung über den Umkehrpunkt hinaus negativ aufzuladen!

Man beobachtet also z w e i, bei geeigneten Bedingungen d r e i Umkehrpunkte, deren mittlerer allein im richtigen Sinne erfolgt, während die anderen in der Nähe des Punktes liegen, an welchem Gasentwicklung am Metall auftritt, wenn diese Gasentwicklung mit Überspannung erfolgt. Durch Nebeneinanderstellung der verkehrten Umkehrpotentiale und des nach der Knickpunktmethode ermittelten Potentials der Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Abscheidung wird dies im folgenden deutlich:

Metalle Kathodische Polarisation	Verkehrter Umkehrpunkt bei ε_H	ε_H des Zersetzungspunktes bei kathodischer Polarisation
Cu (in KCn-Lösung)	zirka $-0{\cdot}335$ Volt	-0 31 Volt
Cu (in Na_2SO_4-Lösung)	„ $-0{\cdot}20$ „	$-0{\cdot}20$ „
Ag (in Na_2SO_4 „)	„ $-0{\cdot}12$ „	$-0{\cdot}05$ „
Fe (in KOH „)	„ $-0{\cdot}56$ „	$-0{\cdot}57$ „

Metalle Anodische Polarisation	Verkehrter Umkehrpunkt bei ε_H	ε_H des Zersetzungspunktes bei anodischer Polarisation
Pt (in verdünnter H_2SO_4-Lösung)	zirka $+1{\cdot}4$ Volt	$+1{\cdot}61$ Volt
Fe (in KOH-Lösung)	„ $+0{\cdot}88$ „	zirka $+0{\cdot}9$ „

Diese Zusammenstellung zeigt in unverkennbarer Weise den Zusammenhang der verkehrten Umkehrpunkte mit der Gasentladung an den betreffenden Metallen, und man kann sich etwa vorstellen, daß diese Zeichenumkehr darauf zurückzuführen ist, daß der Gasdruck bei der Dehnung des gasbeladenen Drahtes

etwas entspannt wird. So umgibt sich wohl bei fortschreitender kathodischer Polarisation der Draht mit einer Wasserstoffhülle, deren Dichte zunimmt, bis sie beim Potential der Wasserstoffentladung ein Maximum erreicht. Dehnt man den Draht bei noch stärkerer kathodischer Polarisation, so dehnt man gleichzeitig die Wasserstoffhülle und verringert ihren Gasdruck. Der gedehnte Draht verhält sich dann gegen den ungedehnten wie eine Wasserstoffelektrode von geringerem Gasdruck zu einer Wasserstoffelektrode von höherem Wasserstoffdruck und lädt sich trotz zunehmender kathodischer Polarisation positiv auf.

In analoger Weise kann man sich vorstellen, daß ein anodisch polarisierter Platindraht mit einer Sauerstoffhülle umgeben ist, deren Dichte bei fortschreitender anodischer Polarisation ihr Maximum beim Potential der anodischen Sauerstoffentwicklung erreicht. Bei noch stärkerer anodischer Polarisation oder in noch stärkerem Oxydationsmittel verhält sich der gedehnte Draht zum ungedehnten wie eine Sauerstoffelektrode von geringerem zu einer Sauerstoffelektrode von größerem Sauerstoffdruck, und der Draht lädt sich trotz fortschreitender anodischer Polarisation negativ auf.

Nur bei kathodischer Polarisation von Platindrähten bleibt diese Erscheinung aus. Hier geht aber die Wasserstoffentladung bekanntlich ohne Überspannung vor sich, hier fehlt also die Gashaut, welche den Ursprung des Phänomens zu bilden scheint.

An Quecksilber aber entwickelt sich Wasserstoff mit bedeutender Überspannung (an diesem Metall erreicht sie sogar am allerschnellsten ihr Maximum), die Wasserstoffentwicklung erfolgt bei Potentialen, welche denen des Maximums der Kapillarkurve und dem der Tropfelektrode sehr nahe stehen. Eine Tropfelektrode stellt aber wie ein gedehnter Draht eine Metallelektrode vor, an welcher neue Oberflächenteile bloßgelegt werden. Und tatsächlich lädt sich die Tropfelektrode, wie ein gedehnter Draht bei negativeren Potentialen positiv, bei positiveren Potentialen (als zirka — 0·27 Volt) negativ gegen ruhendes Hg. Die Spannungsdifferenz und der Sinn der Aufladung, den ein Draht bei seiner Dehnung erfährt, sagt, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht (außer an Pt bei kathodischer Polarisation), nichts über sein ε-Potential aus, sondern steht mit ganz anderen Erscheinungen in Zusammenhang. Dieselben Erscheinungen müssen aber an einer Tropfelektrode, bei welcher die Neubildung der Oberflächen nicht bloß in einem Momente, sondern fortlaufend vor sich geht, besonders stark in Wirkung treten. Die Bedeutung des Potentials der Tropfelektrode wird dadurch völlig ungewiß, es ist jedenfalls durch derartige Erscheinungen entstellt, wahrscheinlich auch durch ζ-Potentiale und durch eine Veränderung der Lösungstension infolge der Zunahme der Oberflächenspannung. Die Verhältnisse dürften vollkommen durch eine Wasserstoffschicht verschleiert sein, welche sich zwischen Quecksilber und Lösung lagert und die vielleicht auch bei der

Elektrokapillarkurve von ausschlaggebendem Einfluß ist (denn die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Gas ist größer als gegen Flüssigkeit).

Derartige Fehlerquellen und Unsicherheiten haften den Meßmethoden der zweiten Gruppe nicht an, die Interpretation der Beobachtungen ist eine unmittelbarere. Von allen diesen Methoden dürfte die von Bennewitz angegebene Schabmethode die zuverlässigste sein und die exaktesten Resultate geben, zumal da man die Versuchsbedingungen leicht so wählen kann, daß nur ganz geringe ζ-Potentiale auftreten, welche die Genauigkeit des Resultates nur wenig beeinflussen können.

Notiz über die Phasentheorie in der Thermionik

Von

Otto Halpern

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Das Gleichgewicht zwischen heißen Metallen und dem Elektronengas wird bekanntlich geregelt durch die Formel

$$\rho = AT^3/_2 e^{-\frac{\chi}{kT}}.$$

Hierin bedeuten ρ die Dichte des Elektronengases unmittelbar an der Oberfläche des betrachteten Metalls, A und χ sind für das Metall charakteristische Konstanten, von denen A vielleicht universell ist; die physikalische Bedeutung von χ ist der Energieunterschied zwischen einem Elektron im Metall und im Gas am absoluten Nullpunkt. Das Verhältnis der Grenzdichten an zwei verschiedenen gleichtemperierten Metallen ist dann gegeben durch

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{-\frac{\chi_1 - \chi_2}{kT}}.$$

Da zwischen den Metallen die Voltasche Potentialdifferenz V_{12} herrscht, so ergibt sich für $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ nach dem Boltzmannschen Theorem analog der Barometerformel der Ausdruck

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = e^{-\frac{V_{12}}{kT}}.$$

Über V_{12} besitzen wir keine verläßlichen theoretischen Informationen. Versuche von Goetz[1] haben im besonderen zu zeigen getrachtet, daß am Schmelzpunkt eines Metalls kein Sprung in der Elektronengrenzdichte besteht, was $V_{12} = 0$ zur Folge hätte. In diesem Punkte griff nun eine theoretische Untersuchung von Laue ein, die sich als Ziel setzte, ganz allgemein als Konsequenz des zweiten Hauptsatzes zu beweisen, daß zwei im thermodynamischen Gleichgewicht stehende metallische Phasen keine Kontaktpotentialdifferenz aufweisen können.

Der Beweis wird durch folgenden isothermen Kreisprozeß geführt: Zwei Körper gleichen Metalls befinden sich am Umwandlungspunkte, durch einen (in seinen thermischen Wirkungen vernachlässigbaren) Draht verbunden und von einer gemeinsamen Hülle umschlossen. Der Körper A wird nun von innen heraus isotherm reversibel bei bestehender leitender Verbindung zur Gänze geschmolzen. Wenn nun zwischen den beiden Phasen eine Poten-

[1] Physikal. Ztschr. 1923, S. 514.

tialdifferenz besteht, so müssen sich beide Körper gegeneinander aufladen. Nach Entfernung der leitenden Verbindung, die arbeitslos möglich ist, wird der geschmolzene Körper erstarren gelassen. Jetzt ist der Anfangszustand wieder hergestellt, mit dem Unterschied, daß bei diesem reversibel-isothermen Kreisprozesse ein elektrisches Feld, das ist freie Energie, geschaffen wurde. Nehmen wir im besonderen die beiden Körper in Gestalt von Kugeln an, so ist ihre Energie proportional zu $V_{12}^2\, a$ (a Kugelradius). Dieser Gewinn von Arbeit ist nach dem zweiten Hauptsatze verboten, das Auftreten einer Potentialdifferenz damit als im Widerspruch zur Thermodynamik erkannt.

Der hier geführte Kreisprozeß ist ohne Berücksichtigung einer Gasphase beschrieben worden, doch zeigte Laue, daß man auch bei Anwesenheit einer (geladenen oder ungeladenen) Gasphase einen analogen Prozeß führen kann. Während also sonst die Bedingung für den Schmelzpunkt gegeben war durch

$$\mu_1^A = \mu_1^I + \mu_1^E = \mu_2^A = \mu_2^I + \mu_2^E$$

(μ^A = spezifisches thermodynamisches Potential des Atoms, ebenso μ^I und μ^E des Ions bzw. des Elektrons), gilt für Metalle nach Laue die zusätzliche Bedingung

$$\mu_1^E = \mu_2^E,\ \mu_1^I = \mu_2^I,$$

was $V_{12} = \mu_1 - \mu_2 = O$ zur Folge hat.

Experimente über das Kontaktpotential an Umwandlungspunkten sind uns nicht bekannt. Hingegen haben spätere Versuche von Wehnelt und Seiliger[2] einerseits, Goetz[3] anderseits eindeutig gezeigt, daß am Schmelzpunkt entgegen den ersten Untersuchungen ein Sprung in der Grenzdichte auftritt. Die Allgemeingültigkeit des geschilderten Kreisprozesses macht es nun notwendig, die Betrachtung einer Revision zu unterziehen, um diesen Widerspruch aufzuklären.

Der Sachverhalt liegt unserer Auffassung nach folgendermaßen: Bei strenger Behandlung handelt es sich bei jedem Metall um ein mindestens zweikomponentiges System (Ionen und Elektronen). Ein solches ist im Gleichgewicht mit einer zweiten festen Phase in seiner Konzentration vollkommen durch die Angabe der Temperatur bestimmt. Ein solches System schmilzt aber nur in ganz singulären Fällen bei konstanter Temperatur, nämlich dann, wenn sich seine Zusammensetzung während des Schmelzprozesses nicht ändert. Das heißt, auf unseren Fall übertragen: isothermes Schmelzen findet nur dann statt, wenn keine Ladungsverschiebungen auftreten.

Diese Bemerkungen gelten für jedes zweikomponentiges System. Wir haben es im speziellen mit einem System zu tun, bei dem die Konzentrationen, mit Ausnahme der Oberfläche, auf der Ladungen auftreten, praktisch konstant bleiben. (Wir könnten

[2] Ztschr. Physik *38*, 1926.
[3] Physikal. Ztschr. 1927.

eventuell der systematischen Beschreibung wegen eine neue Phase und auch einen neuen Parameter, die Oberfläche, einführen, wodurch die Zahl der Freiheiten nicht geändert würde.) Wir dürfen aber dann bei Auftreten dieser Oberflächenschichten nicht mehr von Haus aus annehmen, daß sie bei der gleichen Temperatur schmelzen wie der ungeladene Körper. Im besonderen ist es nicht mehr erlaubt, den Druck als von der Ladung unabhängig anzusetzen. Zwar ist die Druckänderung Δp nach der Elektrostatik proportional $\frac{1}{a^2}$ und auch die Temperaturänderung $\Delta T \sim \Delta p \sim \frac{1}{a^2}$, während die gewonnene Energie proportional a ist. Damit wäre der Kreisprozeß gegen jeden Einwand sichergestellt, wenn es sich bei ihm immer um eine konstante Wärmemenge handeln würde. Denn dann wäre nach der Formel

$$\int dU - \int T\,dS = \int d\,A$$

die Abweichung der linken Seite von o vermöge des Gliedes $\int T\,dS$ von der Größenordnung $\frac{1}{a^2}$. Nun ist aber in Wirklichkeit $dS \sim a^3$, da immer die gesamte Kugel bis zur Oberfläche geschmolzen werden muß, der Wert der linken Seite ist also proportional a, das ist von derselben Größenordnung wie die resultierende elektrische Energie. Die Temperatur muß also schärfer konstant gehalten werden als bis auf Glieder von der Größenordnung $\frac{1}{a^2}$.

Wir erinnern daran, daß ein bekannter Satz der Elektrochemie die Konstanz der elektromotorischen Kraft galvanischer Ketten aussagt, bei denen eine Elektrode eine isotherme Umwandlung erleidet. Dies hängt damit zusammen, daß für die Arbeit der Ketten nur die Differenz der thermodynamischen Potentiale der neutralen Atome maßgebend ist, nicht aber, wie in dem hier betrachteten Fall, die Differenz der thermodynamischen Potentiale der Elektronen.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Thermodynamik und im besonderen die Phasentheorie durchaus das Auftreten eines Voltapotentials an Umwandlungspunkten gestattet, wie es die Experimente ergeben haben.

Die katalytische Zersetzung wässeriger Lösungen von Ameisensäure durch die Platinmetalle IV

Von

Erich Müller und Wilhelm Loerpabel

Ans dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule in Dresden

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

In einer Reihe früherer Mitteilungen [1] wurde gezeigt, daß die Zersetzung wässeriger Lösungen von Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff bei 100° C durch sämtliche Platinmetalle bewirkt werden kann. Freilich ist ihre Geschwindigkeit, wenn die auf irgendeinem Wege hergestellten fertigen Metalle — selbst in feiner Verteilung als Mohr — genommen werden, nur bei einigen überhaupt merklich, z. B. beim Osmium, bei anderen nicht festzustellen. Dagegen wird sie entweder erst meßbar oder stark erhöht, wenn die Metalle in Gestalt ihrer Verbindungen angewandt werden. Eingehender wurden diese Verhältnisse aber bisher nur am Osmium untersucht. Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf sämtliche Platinmetalle Os, Ir, Pt, Ru, Rh und Pd.

I. Abhängigkeit der Katalyse von der Zeit.

Es handelt sich zunächst darum, bei jedem einzelnen Metall die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Zeit zu verfolgen und die Resultate miteinander zu vergleichen.

Als Salze wurden die folgenden stets in äquimolekularen Mengen verwendet: $K_2OsO_4 . 2\,H_2O$, $Na_3IrCl_6 . 12\,H_2O$, $H_2PtCl_6 . 2\,H_2O$, $RuCl_3$, $RhCl_3$ und $PdCl_2$. 50 cm^3 10%ige Ameisensäure, in der sich 1·7 g Natriumformiat gelöst befanden, wurden in einem Kölbchen mit Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt. Nachdem letzteres zum Sieden gekommen war, wurde aus einem Wägeröhrchen das Salz durch ein im Stopfen befindliches Glasrohr eingeworfen und dieses verschlossen. Danach wurden in bestimmten Zeitabschnitten die entwickelten Gase gemessen, nachdem sie durch den Rückflußkühler in einem Gasfangrohr über konzentrierter KCl-Lösung aufgefangen worden waren. Wir benutzten hiezu das von Müller und Friedrichs [2] angegebene Gas-

[1] Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 307; 29, 1923, S. 395; 30, 1924, S. 493.

[2] Erich Müller u. F. Friedrichs, Z. ang. Chem. 38, 1925, S. 724.

fangrohr, in dem man das gesammelte Gas direkt unter Atmosphärendruck ablesen kann, ohne es zuvor in ein zweites Rohr mit Niveaurohr überführen zu müssen. Ein Rührer mit Quecksilberverschluß gestattete, während der Dauer eines Versuches

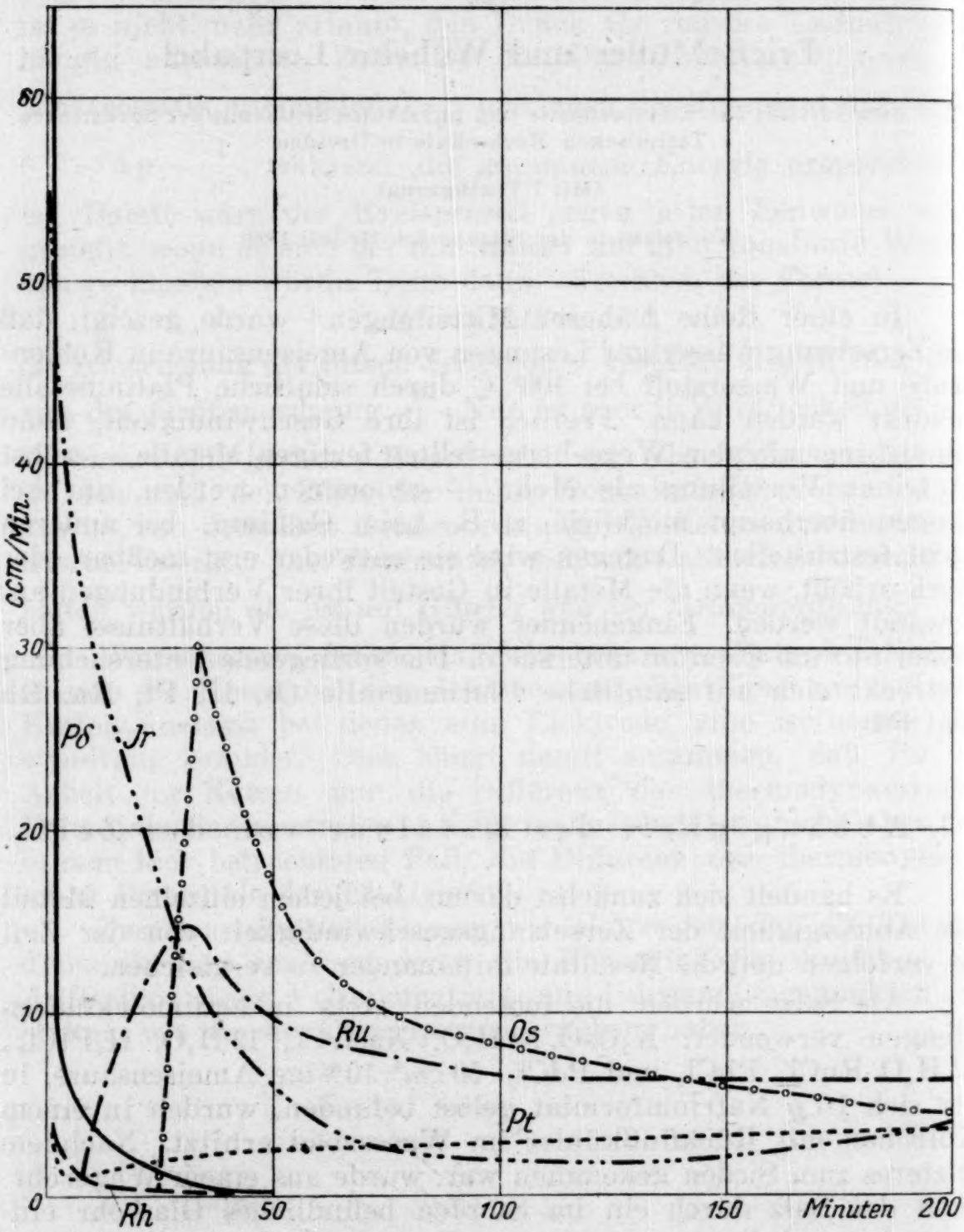


Fig. 1.

die Reaktionsflüssigkeit in Bewegung zu halten. Das Zahlenmaterial findet sich unter den Versuchen 1—6 und ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Als Abszissen dienen die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die Zersetzungsgeschwindigkeiten, ausgedrückt in Kubikzentimetern entwickeltes Gas pro Minute.

Versuch 1.

Osmium, 0·172 *g* $K_2OsO_4.2\,aq$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—1	7	7		33—45	236	19·7	
1—3	8	4		45—60	176	11·6	
3—24	11	0·5	Kolloid	60—90	276	9·7	Kolloid
24—26	17	8·5		90—150	354	5·9	
26—30	95	23·8		150—240	370	4·1	
30—33	91	30·3					

Sa. 1641

Versuch 2.

Iridium, 0·28 *g* $Na_3IrCl_6.12\,aq$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—1	55	55		50—60	40	4	
1—2	40	40	Kolloid	60—70	30	3	
2—5	107	35·6		70—85	33	2·2	
5—9	113	28·2		85—100	30	2	
9—15	114	24·0		100—120	36	1·8	Ausgeflockt
15—20	105	21·0		120—150	66	2·2	
20—25	81	16·2	Ausgeflockt	150—180	80	3	
25—30	68	13·6		180—210	108	3·6	
30—40	97	9·7		210—240	126	4·2	
40—50	60	6					

Sa. 1419

Versuch 3.

Platin, 0·21 *g* $H_2PtCl_6.2\,aq$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—1	4	4		60—90	93	3·1	
1—2	1	1	Kolloid	90—120	99	3·3	Ausgeflockt
2—5	4	1·3		120—150	105	3·5	
5—20	19	1·8		150—210	222	3·7	
20—40	35	1·8	A.	210—300	348	3·9	
40—60	56	2·8					

Sa. 986

Versuch 4.

Ruthenium, 0·16 *g* $RuCl_3$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—8	8	1		40—50	92	9·2	T.
8—11	13	4·3	Gelb	50—60	86	8·6	
11—15	33	8·2		60—90	204	6·8	Kolloid
15—24	119	13·2	Trüb.	90—120	191	6·4	
24—30	91	15·2		120—300	1271	6·7	
30—40	122	12·2					

Sa. 2176

Versuch 5.

Rhodium, 0·16 *g* $RhCl_3$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.
0—1	4	4	6—15	4	0·5
1—2	3	3	15—30	4	0·3
3—6	5	1·7	30—60	Spur	—

Sa. 20

Versuch 6.

Palladium, 0·13 *g* $PdCl_2$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.
0—1	65	65 K.	9—15	8	1·3 Agfl.
1—3	25	12·5 Agfl.	15—30	16	1·1 Agfl.
3—9	24	4 Agfl.	30—45	Spur	— Agfl.

Sa. 138

Die für Os und Ru gefundenen Kurven unterscheiden sich typisch von denen der anderen Metalle durch das Vorhandensein einer Inkubationszeit. Ist diese vorüber, so steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit, besonders plötzlich beim Os, zu einem Maximalwert an, um dann zuerst schnell, dann langsamer einem nahe konstanten Wert zuzustreben. Bei den anderen induktionsfreien Metallen liegt das Maximum gleich zu Beginn und ist beim Rh und Pt kleiner, beim Pd und Ir größer als beim Os und Ru. Auch bei ihnen erlahmt die Katalyse nach dem Maximum, besonders am Pd, außerordentlich schnell. Am Pd und Rh kommt sie binnen kurzer Zeit auf unmerkliche Beträge, beim Pt erreicht sie ein Minimum, um dann langsam wieder anzusteigen, beim Ir hält sie sich nach dem ersten Fall auf einer immerhin noch beträchtlichen Höhe, um erst in späteren Stadien sich wieder zu erheben.

II. Die Inkubationszeit.

Es sei zunächst auf die Bedeutung der Inkubationszeit eingegangen. Schon früher wurde sie beim Osmium als die Zeit angesprochen, die zur Reduktion der Verbindung zum Metall nötig sei, indem davon ausgegangen wurde, daß nur letzteres zur Katalyse befähigt sei. Denn die Inkubationszeit wird nicht beobachtet, wenn man als Katalysator fein verteiltes metallisches Osmium und nicht seine Verbindungen benutzt. Dagegen sprechen nun aber Angaben in der Literatur, nach denen die Ameisensäure nicht fähig sein soll, Osmiumverbindungen bis zum Metall zu reduzieren [3].

[3] Otto Ruff, Z. anorg. Chem. *65*, S. 429; Ber. D. ch. G *50*, 1917, S. 484.

Der chemische Nachweis, daß das Osmium, welches in der Gestalt einer chemischen Verbindung verwendet worden war, nach Beendigung der Inkubationszeit als Metall vorliegt, scheiterte bisher an der stark kolloiden Natur der Lösung, die eine Trennung durch Filtration unmöglich machte und an der leichten Oxydierbarkeit fein verteilten Osmiums.

Dagegen führte ein anderer Weg zum Ziele, der es gestattet, die während der Inkubationszeit sich abspielenden Vorgänge zu verfolgen. Von Müller und Schwabe[4] wurde gezeigt, daß

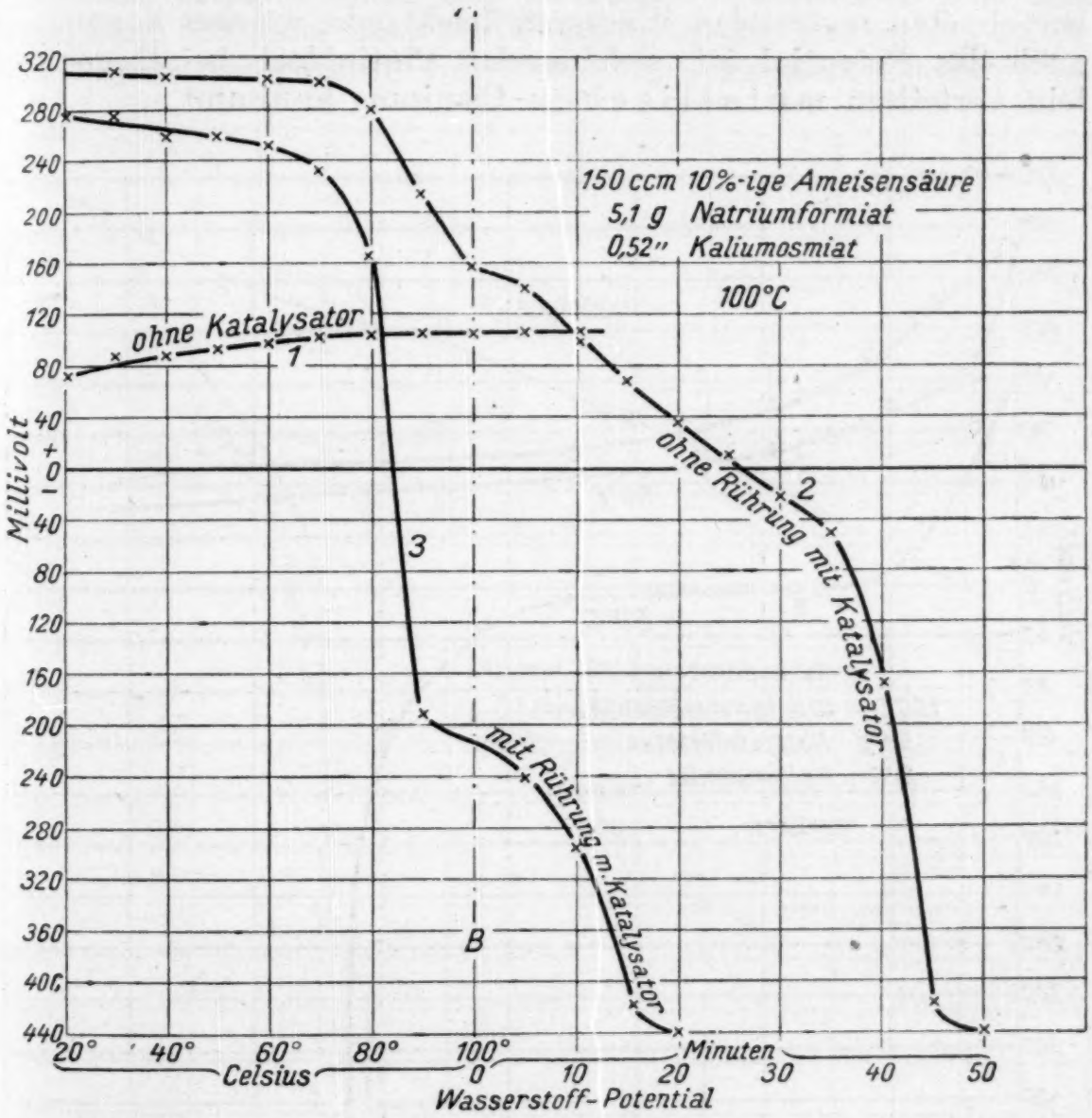


Fig. 2.

ein fein verteilter tätiger metallischer Katalysator sein Potential einem glatten Platinblech, welches in die Ameisensäure taucht, mitteilt. Kennt man also das Potential des fein verteilten Osmiummetalls in der Säure, so kann man aus dem Verlauf des Potentials eines solchen Platinbleches erkennen, ob und wann die Reduktion der zugesetzten Osmiumverbindung zu Metall erfolgt ist.

[4] Erich Müller und Kurt Schwabe, Z. Elektrochem. *34*, 1928, S. 170.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit derselben oben beschriebenen Apparatur ausgeführt, nur wurde durch den Stopfen des Kölbchens noch die Platinelektrode und der eine Schenkel des zur Normal-Kalomel-Elektrode führenden Hebers geführt. Die Potentiale wurden gegen diese Elektrode durch Kompensation mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Die Resultate werden nur in graphischer Darstellung mitgeteilt. Als Abszissen dienen die Minuten nach Beginn des Versuches, als Ordinaten die Potentiale in Millivolt. Nullordinate ist das Potential der aus der H-Ionenkonzentration der Lösung berechneten reversiblen Wasserstoffelektrode, welches angenähert auch das Potential ist, welches das Platinblech bei Gegenwart fein verteilten m e t a l l i s c h e n Osmiums annimmt.

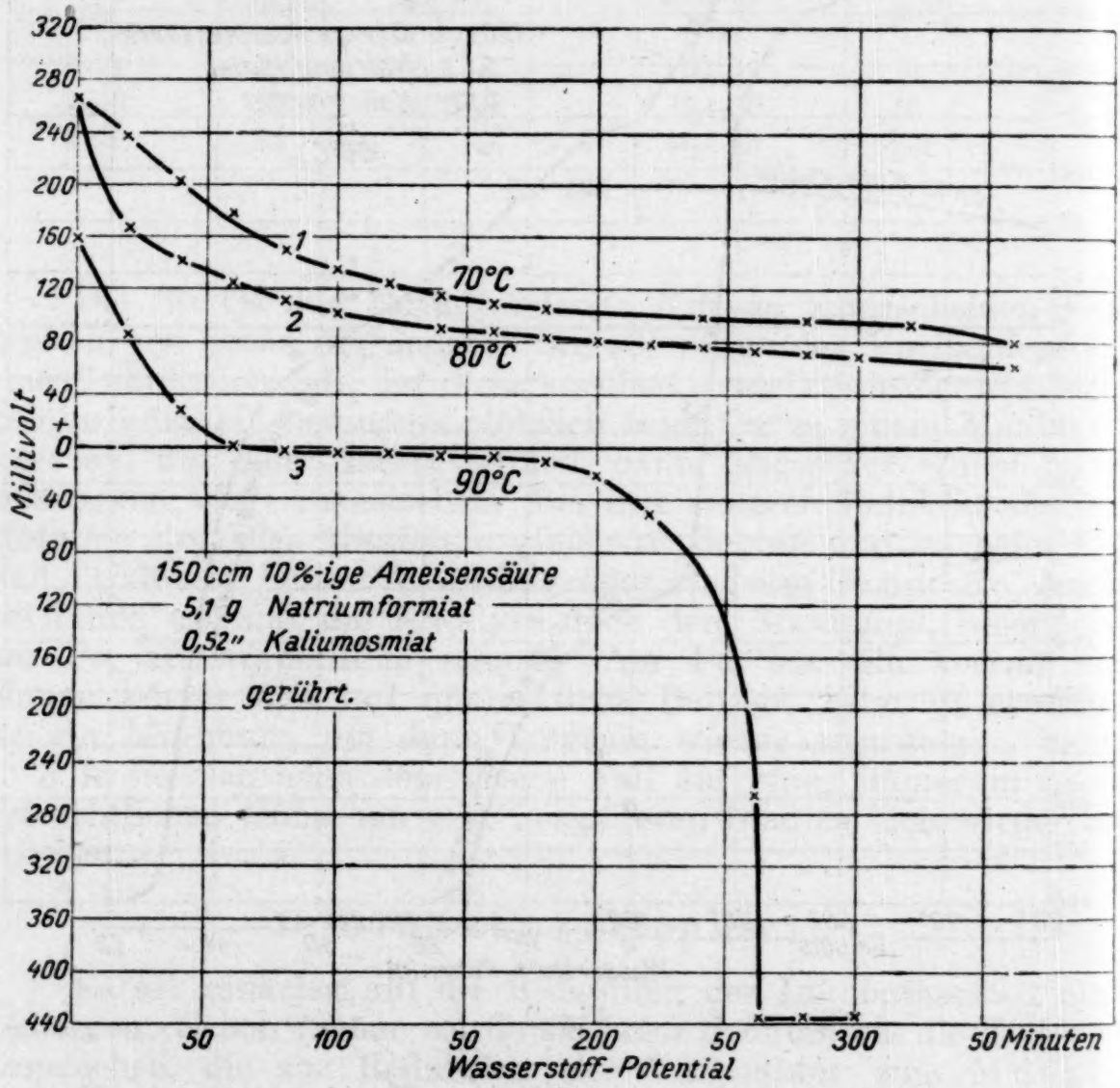


Fig. 3.

Fig. 2 bringt die Ergebnisse von drei Versuchen, Kurve 1 ohne Katalysator, 2 mit Katalysator (Kaliumosmiat) o h n e Rührung, Kurve 3 wie 2 m i t Rührung. Der Katalysator wurde in der Kälte zugegeben und danach die Lösung gleichmäßig auf 100° erwärmt. Die während dieser Zeit mit der Temperatur sich vollziehenden Potentialänderungen sind bis zur Linie *AB*

zu erkennen. Von da ab handelt es sich um die zeitlichen Änderungen bei der konstanten Temperatur von 100° C.

Aus Kurve 1 folgt, daß ohne Katalysator an dem glatten Platinblech die Ameisensäure ihre reduzierenden Eigenschaften im Potential absolut nicht zum Ausdruck bringt. Da sie von selbst in Wasserstoff und Kohlensäure zerfallen kann, sollte man mindestens das Wasserstoffpotential erwarten, während in Wirklichkeit das Potential viel edler liegt. Bei Gegenwart des Osmiates (Kurve 2 und 3) messen wir zunächst dessen Oxydationspotential, dasselbe sinkt mit steigender Temperatur erst langsam, dann schneller nach der Wasserstoffseite und weiter bei der konstanten Temperatur von 100° C mit der Zeit, schneller mit

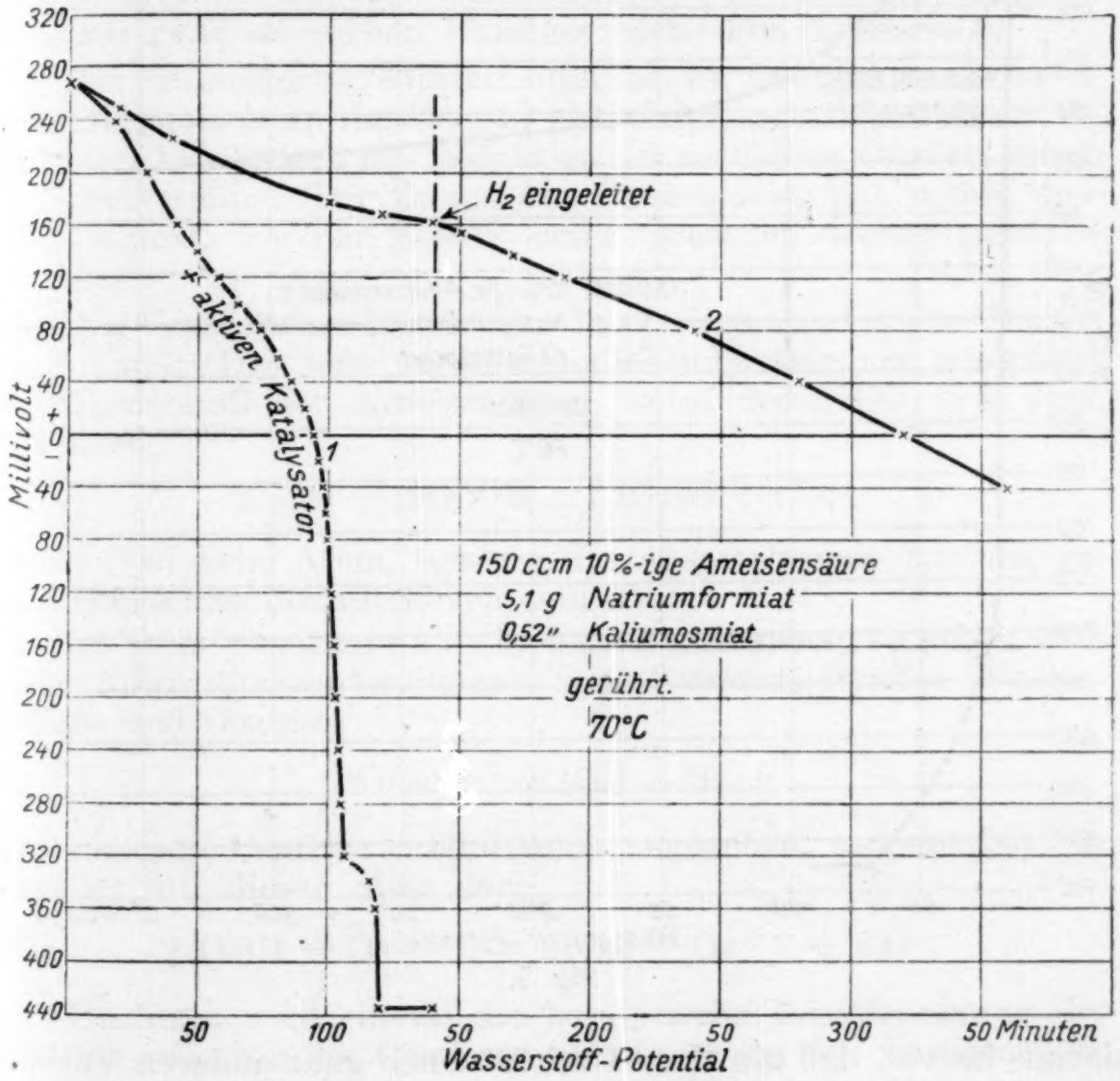


Fig. 4.

als ohne Rührung, bis es schließlich in beschleunigtem Absturz das Wasserstoffpotential erreicht. In diesem Moment setzt die katalytische Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff ein.

Der Verlauf der Kurve 3 in Fig. 2 ließ auf die Möglichkeit schließen, daß bei hinreichendem Zuwarten auch bei Temperaturen unter 100° die katalytische Zersetzung eintreten würde. Wie

aber Fig. 3 zeigt, liegt bei 70 und 80° die Potentialkurve, selbst nach 6 Stunden, noch stark auf der Oxydseite, während bei 90° nach 4 Stunden das Wasserstoffpotential erreicht wird und damit auch die Zersetzung beginnt. Die Inkubationszeit hängt also stark von der Temperatur ab.

Daß das Ausbleiben der Katalyse bei 70° nicht dem Umstande zuzuschreiben ist, daß das metallische Osmium bei den niederen Temperaturen nicht zu katalysieren vermag, sondern dem, daß das Osmium nicht zu Metall reduziert wurde, geht

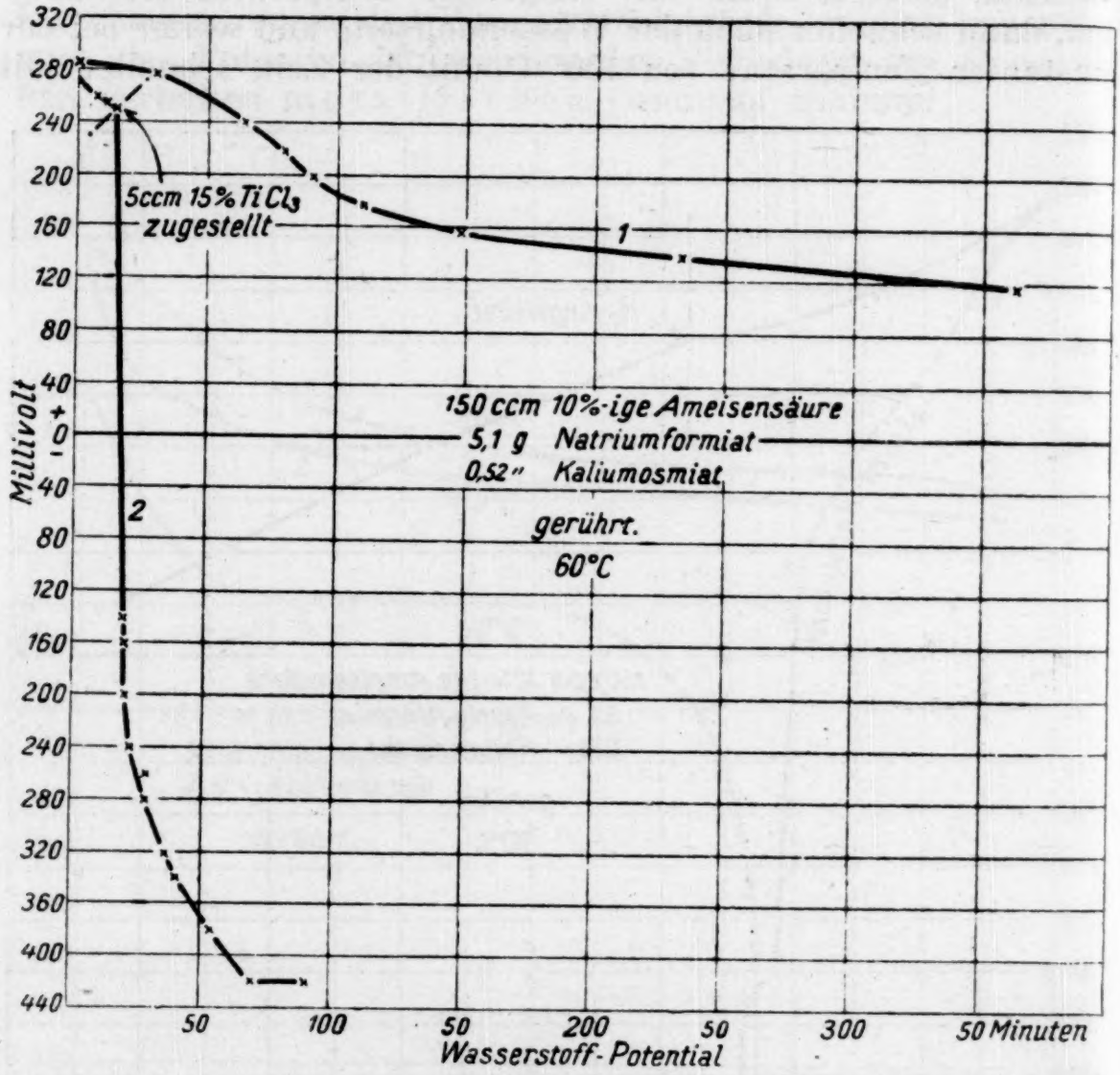


Fig. 5.

daraus hervor, daß die Kurve bei 70° einen ganz anderen Verlauf nimmt, wenn man außer dem Osmiat noch 2 cm^3 einer Lösung zusetzt, in der die Katalyse bereits stattgefunden hatte, die also etwa 0·003 g metallisches Osmium enthielt.

Fig. 4, Kurve 1, zeigt den dann eintretenden Verlauf, zeigt insonderheit, daß hier das Potential in 2 Stunden auf das Wasserstoffpotential absinkt; damit tritt (wenn auch schwache) Katalyse ein.

Hieraus geht hervor, daß das metallische Osmium des „aktiven Katalysators“ die Reduktion auch seiner Verbindungen

durch die Ameisensäure katalytisch zu beschleunigen vermag. Denn daß nur das metallische Osmium und nicht seine Verbindungen die Ameisensäure in H_2 und CO_2 zu zersetzen vermag, daß also während der Inkubationszeit eine Reduktion der Verbindungen des Osmiums zu Metall stattfindet, kann nach dem Verlauf der Potentialkurven nicht mehr bezweifelt werden.

Bei 60° vermag gemäß Fig. 5, Kurve 1, der Zusatz von 2 cm^3 aktiver, Metall enthaltender Osmiumlösung auch nach 6 Stunden keine Katalyse herbeizuführen. Die Potentialkurve hält sich infolgedessen auf der Oxydseite. Dagegen bringt ein Zusatz von Titanchlorid, der so bemessen ist, daß er das zugegebene Osmiat zur Hälfte zu Osmium zu reduzieren vermag, die Kurve schon nach 60 Minuten auf das Wasserstoffpotential und die Ameisensäure zur ganz schwachen Katalyse (siehe Fig. 5, Kurve 2).

Das Titanchlorid reduziert offenbar, im Gegensatz zur Ameisensäure, momentan das Osmiat zu Osmiummetall und dieses beschleunigt katalytisch die Reduktion des restlichen Osmiats durch die Ameisensäure. Der Zusatz des Titanchlorids hat mithin denselben Effekt, wie der Zusatz einer größeren Menge „aktiven Osmiums".

Die Verhältnisse liegen also folgendermaßen (siehe Theorie am Schluß). Das fein verteilte metallische Osmium adsorbiert den Wasserstoff der Ameisensäure, wobei deren CO_2 frei wird, etwa nach

$$\text{(I)} \qquad 2\,(\text{Os}) + \text{HCOOH} = 2\,(\text{Os})\text{H} + \text{CO}_2$$

(wobei [Os] kein Atom, sondern ein aus mehreren Atomen zusammengesetzes Metallteilchen sein soll).

Ist keine Osmium v e r b i n d u n g zugegeben, so geben zwei solche Adsorptionsverbindungen beim Zusammentreffen Wasserstoffgas und Osmium

$$\text{(II)} \qquad 2\,(\text{Os})\text{H} = 2\,(\text{Os}) + \text{H}_2.$$

Sind dagegen Osmiumverbindungen zugegeben, so reagieren sie schneller mit diesen etwa nach

$$\text{(III)} \qquad 2\,(\text{Os})\text{H} + \text{Os}^{\cdots\cdots} = 2\,(\text{Os}) + \text{Os}^{\cdots\cdot} + 2\,\text{H}^{\cdot}.$$

Hiedurch wird einmal die katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen der Osmiumverbindung und der Ameisensäure durch das metallische Osmium verständlich, indem letzteres als Wasserstoffüberträger wirkt, und weiter sieht man ein, daß eine Katalyse der Ameisensäure unter Auftreten gasförmigen Wasserstoffes erst eintreten kann, wenn der größte Teil der Osmiumverbindung zu Metall reduziert ist.

Fig. 4, Kurve 2, stellt einen Versuch dar, bei dem die Ameisensäure-Formiatlösung zunächst mit dem Osmiat (o h n e aktiven Katalysator) 140 Min. bei 70° gehalten und dann gasförmiger Wasserstoff eingeleitet wurde. Man sieht, daß hiebei das

Potential selbst nach 6 Stunden noch nicht auf das Wasserstoffpotential abgesunken, also auch die Reduktion des Osmiats zu Metall bis dahin noch nicht erfolgt ist. Es fehlt in diesem Falle eben das fein verteilte Osmiummetall zur Übertragung des Wasserstoffes auf die Osmiumverbindung. Immerhin lehrt ein Vergleich der Kurven 2, Fig. 4, und 1, Fig. 3, die sich beide auf 70° beziehen, daß der gasförmige Wasserstoff die Reduktion des Osmiats etwas beschleunigt. Doch ist das offenbar nur der Vermittlung der aus Platin bestehenden Meßelektrode zu verdanken, die aber keinesfalls so stark ist und sein kann wie die einer kleinen Menge fein verteilten Osmiums.

Während der Inkubationszeit, also bevor das Wasserstoffpotential erreicht ist, findet eine ganz schwache Gasentwicklung statt. Die Analyse ergab, daß es sich in diesem Gebiete n u r um Kohlensäure handelt; auch ein Zeichen, daß eine Reduktion der Osmiumverbindungen durch die Ameisensäure statthat. Aus den Potentialkurven scheint hervorzugehen, daß sich diese wenigstens in drei Stufen vollzieht. Besonders deutlich erkennt man dies aus Kurve 3, Fig. 3, bei 90° C. Dem anfänglich schnellen Abfall derselben entspricht die schneller verlaufende erste Reduktion, der anschließende horizontale Verlauf der zweiten langsamen und der darauf folgende Sturz der dritten, zum Metall führenden, die eben durch dieses Metall eine katalytische Beschleunigung erfährt.

Es wurde auch versucht, die während der Inkubationszeit entwickelte Kohlensäure quantitativ zu bestimmen. Die Ameisensäure wurde zunächst ohne Osmiat auf 90° C erwärmt unter gleichzeitigem Durchleiten CO_2-freien Stickstoffes. Nach Zugabe des Osmiats wurden die Gase durch ein Chlorkalziumrohr (natürlich nach Passieren eines Kühlers) und durch einen Kaliapparat geführt, welcher nach Beendigung des Versuches gewogen wurde. Bis zur Erreichung des Wasserstoffpotentials durfte der Versuch nicht fortgeführt werden, da sonst nicht nur Oxydationskohlensäure, sondern auch katalytisch entstandene gefunden worden wäre. Der Versuch wurde deshalb schon nach Erreichung des Potentials von —0·29 Volt unterbrochen. Bei zwei Versuchen wurden so erhalten für 0·1735 *g* Osmiat 0·0239 und 0·0233 *g* CO_2, während für den Übergang Os (6) → Os 0·0624 *g* verlangt werden. Es scheint hienach der Hauptteil der Reduktion zu Metall ganz kurz vor und nach Erreichung des Wasserstoffpotentials stattzufinden, was eine Erklärung für das außerordentlich plötzliche Ansteigen der Katalyse zu ihrem größten Umfange abgeben würde.

Wir haben auch bei den anderen 5 Platinmetallen analoge Messungen angestellt. Stets wurde hiebei so verfahren, daß die Ameisensäure-Formiatlösung zunächst auf 100° erhitzt und dann die abgewogene Menge des Platinsalzes zugegeben wurde. Sofort danach wurde mit der Potentialmessung begonnen. Es würde zu weit führen, die einzelnen Versuche anzugeben. In jedem Falle

zeigte sich ganz zu Beginn ein Oxydationspotential, welches mehr oder weniger schnell auf das Wasserstoffpotential absank. In Tabelle 1 sind die Zeiten zusammengestellt, die bei den einzelnen Metallen zur Erreichung desselben benötigt wurden. Damit trat auch regelmäßig die katalytische Zersetzung der Ameisensäure in die Erscheinung. Bei den stark katalysierenden Metallen war hiebei das Potential während der Katalyse unedler als bei den schwach katalysierenden. Hieraus folgt, daß diejenigen Metalle, welche praktisch keine Inkubationszeit zeigen, solche sind, deren Salze schnell durch die Ameisensäure zu Metall reduziert werden.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Katalysator	Zeit zur Erreichung des H_2-Potentials	H_2-Potential Mi. Volt
7	Os	19 Minuten	— 445
8	Ir	2 „	— 456
9	Pt	2 .	— 400
10	Ru	22 „	— 430
11	Rh	2 „	— 405
12	Pd	½ „	— 440

Tabelle 2.

Lösung 50 cm^3 10%ige Ameisensäure, 0·175 g K_2OsO_4, Temp. 100° C, nicht gerührt.

Vers. Nr.	Zusatz		Inkub.-Zeit Min.	Maximum cm^3/Min.
13	Null		48	30
14	Natriumformiat	1·7 g	42	62
15	„	13·6 „	15	124
16	„	28·2 „	10	136
17	Natriumazetat	3·4 „	30	77
18	„	27·2 „	19	58
19	Natriumsulfat	1·77 „	46	55
20	„	3·55 „	48	60
21	Na_2HPO_4, 12 aq	8·96 „	62	72
22	NaCl	1·46 „	110	18
23	KCl	1·86 „	110	16
24	NaCl	11·68 „	190	6

Wenn laut Literaturangaben die Reduktionsmöglichkeit der Osmiumverbindungen durch die Ameisensäure verneint wird, so beruht das darauf, daß man nicht hinreichend lange gewartet hat. Zudem hängt die Inkubationszeit auch nicht nur, wie wir bereits sahen, von der Temperatur und von der Rührung, sondern auch von der Gegenwart von Salzen ab. Die Tabelle 2 enthält die Inkubationszeit der Ameisensäure ohne und mit Zusätzen bei 100° C.

Bei all den mit Salzzusätzen ausgeführten Versuchen, bei denen übrigens nicht gerührt wurde, war der qualitative Ver-

lauf derselbe, schon in Fig. 1 bei Os gezeigte: Nach beendigter Inkubationszeit plötzlicher Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit zu einem Maximum und anschließend mehr oder weniger schnelle Erlahmung. Die beobachteten maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten sind in der Tabelle mit angeführt und zeigen sich, ebenso wie die Inkubationszeit, abhängig von der Natur und der Menge des zugesetzten Salzes, doch nicht immer im gleichen Sinne; z. B. sinkt beim Formiat die Inkubationszeit mit der Menge, während sie beim Natriumchlorid steigt. Es handelt sich hier um mehrere Einflüsse auf die Erscheinungen, die sich überlagern.

Da neutrale und alkalische Formiatlösungen wenig oder gar nicht durch metallisches Osmium katalysiert werden, so scheint nur die undissoziierte Ameisensäure der Zersetzung zu unterliegen. Deren Konzentration wird durch ihr Salz vergrößert, daher der Anstieg des Maximums mit der Menge des letzteren. Mit sinkender $H^{\cdot}$-Konzentration bzw. steigendem p_H steigt aber die Reduktionsgeschwindigkeit und damit verkürzt sich auch die Inkubationszeit.

Weniger durchsichtig ist die Wirkung der anderen Salze. Auffallend ist die ungemein große Verlängerung der Inkubationszeit bei den Chloriden. Man könnte hier an eine Komplexbildung mit dem Osmium denken, die seine Reduktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt. Dann wäre aber die sehr verminderte Zersetzungsgeschwindigkeit nach beendeter Inkubationszeit nicht zu verstehen. Die Beobachtung, daß bei Gegenwart der Chloride die Lösungen schon v o r Beginn der Zersetzung den sonst sich zeigenden kolloiden Charakter nicht aufwiesen, deutet vielmehr darauf hin, daß die Chloride stark aggregierend wirken, vielleicht nicht allein auf das Osmiummetall, sondern auch auf eine vor dessen Bildung aus dem Osmiat auftretende Zwischenstufe (Oxyd), wodurch die Reduktion verzögert wird. Die Bedeutung der Aggregationsgeschwindigkeit für die Zersetzungsgeschwindigkeit wird sich ja später noch zeigen.

Im übrigen muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß sich die Inkubationszeit noch etwas verlängert, wenn sich über der Ameisensäurelösung Luft befindet.

Nach Aufklärung der Ursache für die Inkubationszeit soll nun auf die bei allen Metallen bzw. Metallsalzen nach ihrer Reduktion zu Metall beobachtete Erlahmung der Katalyse eingegangen werden, die aus Fig. 1 zu erkennen ist.

III. Erlahmung der Katalyse.

Daß der steile Abfall der durch Osmiat hervorgerufenen Katalyse nach Erreichung des Maximums nicht durch die Abnahme der Konzentration der Ameisensäure bedingt ist, wurde schon früher dadurch erwiesen, daß ein Zusatz frischer Ameisen-

säure die Katalyse nicht wesentlich belebt. Dagegen konnte gezeigt werden, daß eine erneute Zugabe der Osmiumverbindung sofort eine Steigerung der Geschwindigkeit bewirkt. Damit ist nahegelegt, daß die Erlahmung auf eine Änderung des Zustandes des katalysierenden Metalls zurückzuführen ist. Die erheblich größere katalytische Wirkung der Platin-Salze gegen die der Metalle wurde schon auf den größeren Dispersitätsgrad geschoben, in dem die Metalle zur Wirkung gelangen, wenn sie aus dem Salz durch Reduktion in statu nascendi entstehen. Dieser Dispersitätsgrad muß aber mit der Zeit abnehmen. Durch Zusatz eines Schutzkolloides, der Gelatine, gelang es dann auch, die Er-

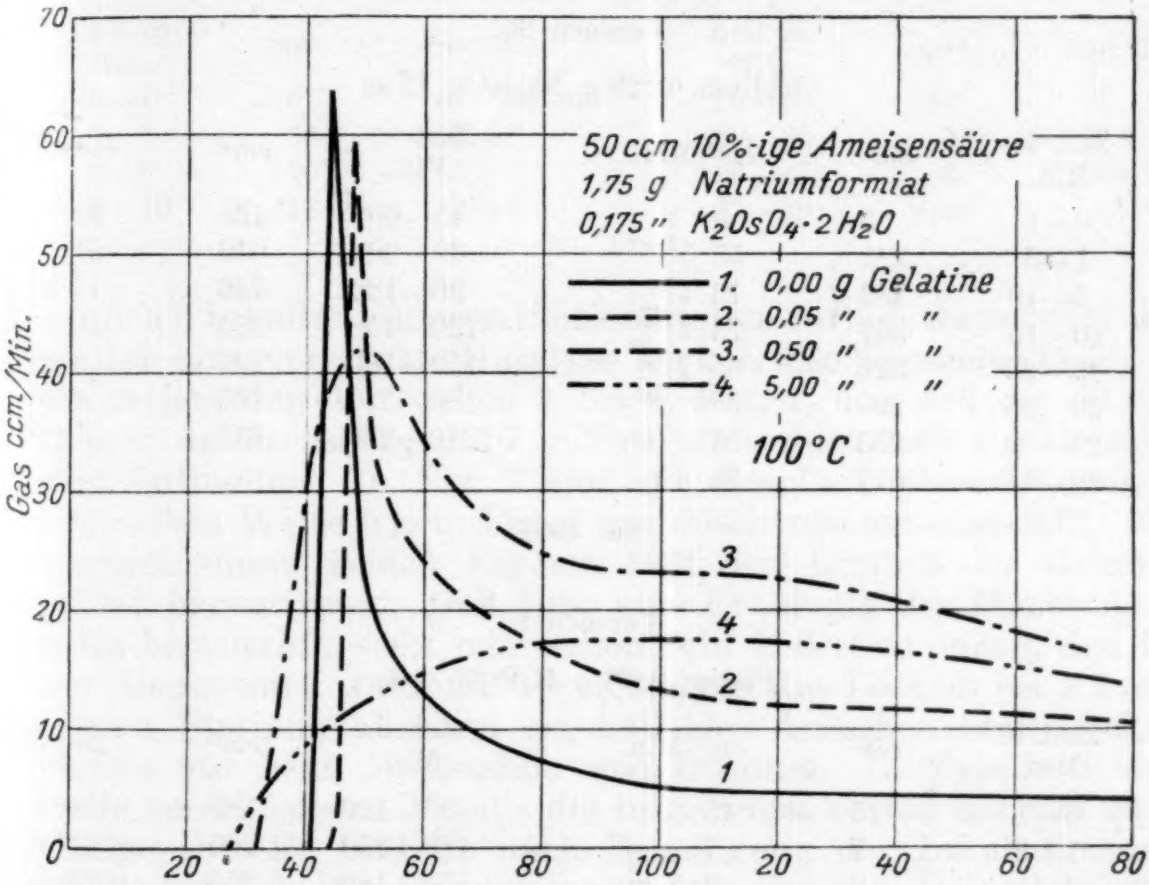


Fig. 6.

lahmung der Katalyse wesentlich aufzuhalten. In Fig. 6 ist die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen der Gelatine und bei Verwendung von Osmiat dargestellt. Man sieht aus den Kurven 1, 2 und 3, daß mit dem Wachsen derselben die Erlahmung der Katalyse wesentlich zurückgeht. Allerdings sinkt damit auch das erreichbare Maximum. Bei großem Gelatinezusatz tritt ein solches überhaupt nicht mehr auf (Kurve 4). Der Verlauf der Kurve 4 kann nur so erklärt werden, daß die katalytische Beschleunigung, welche das Osmiummetall auf die Reduktion seiner Verbindungen ausübt und welcher der plötzliche Anstieg zum Maximum zugeschrieben wurde, durch die Gelatine vermindert wird.

Versuch 25.

Osmium, 0·172 *g* K_2OsO_4.2 aq

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.		Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	
0—27	16	0·6	Kolloid	60—90	277	9·2	Kolloid
27—30	17	5·7		90—120	234	7·8	
30—35	47	9·4		120—150	201	6·7	
35—40	50	10		150—180	180	6·0	
40—45	52	10·4		180—210	157	5·2	
45—60	153	10·2		210—240	135	4·5	

Sa. 1519

Versuch 26

Iridium, 0·28 *g* Na_3IrCl_6.12 aq

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.		Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	
0—1	5	5	Kolloid	45—60	423	28·2	Kolloid
1—5	222	55·5		60—90	646	21·5	
5—10	382	76·4		90—120	446	14·9	
10—15	367	73·4		120—150	325	10·8	
15—20	326	65·2		150—180	247	8·2	
20—25	290	58		180—210	167	6·5	
25—30	255	51		210—270	315	5·2	
30—45	577	38·4					

Sa. 4993

Versuch 27.

Platin, 0·21 *g* H_2PtCl_6.2 aq

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.		Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	
0—1	15	15	Kolloid	90—120	189	6·3	Kolloid
1—2	7	7		120—150	206	6·9	
2—5	8	2·7		150—180	255	8·5	
5—15	20	2		180—210	318	10·6	
15—60	79	1·8		210—240	312	10·4	
60—90	103	3·4					

Sa. 1514

Versuch 28.

Ruthenium, 0·16 *g* $RuCl_3$

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.		Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	
0—45	25	0·5	Klar	120—150	310	10·3	Kolloid
45—60	75	5·2	Kolloid	150—180	320	10·7	
60—90	219	7·3		180—210	272	9·7	
90—120	250	8·3		210—240	237	7·9	

Sa. 1708

Versuch 29.

Rhodium, 0·16 *g* $RhCl_3$

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.		Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	
0—1	10	10		30—60	29	0·9	
1—3	18	9		60—90	25	0·8	
3—5	12	6		90—120	21	0·7	
5—10	10	2	Kolloid	120—180	39	0·6	Kolloid
10—20	14	1·4		180—240	30	0·5	
20—30	9	0·9					

Sa. 217

Versuch 30.

Palladium, 0·13 *g* $PdCl_2$

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.
0—1	67	67 Kolloid	10—20	10	1 *
1—3	35	17·5*	20—30	8	0·8*
3—5	10	5 *	30—45	6	0·4*
5—10	12	2·4*	45—75	Spur	— *

Sa. 148

Auch bei allen anderen Platinmetallen ruft die Gegenwart der Gelatine eine verstärkte Katalyse hervor. Die Versuche 25 bis 30 entsprechen den Versuchen 1 bis 6, Fig. 1, nur daß die 50 *cm*³ 10%iger Ameisensäure + 1·7 *g* Natriumformiat noch 1 *g* Gelatine gelöst enthielten. In Fig. 7 sind die Resultate dieser Versuche in derselben Weise wie in Fig. 1 graphisch zusammengestellt. Ein Vergleich dieser beiden Figuren läßt den Einfluß der Gelatine deutlich hervortreten. Daß diese eine Erhöhung des Dispersitätsgrades hervorruft, sieht man schon rein äußerlich daran, daß bei ihrer Gegenwart während der Katalyse die Lösung bei sämtlichen Platinmetallsalzen ein kolloides Aussehen besitzt, ohne Gelatine nur beim Ruthenium und Osmium. In Tabelle 3 sind für die verschiedenen Metalle die in gleichen Zeiten mit und ohne Gelatine (bei Ru und Os nach Beendigung der Inkubationszeit gezählt) entwickelten Gasmengen und die durch Gelatine bewirkte prozentische Steigerung zusammengestellt.

Tabelle 3.

In 150 Minuten entwickelt:

	*cm*³ Gas		% Steigerung durch Gelatine
	ohne	mit Gelatine	
Os	1421	1207	— 15
Ir	1105	4264	285
Pt	416	639	53
Ru	1148	1229	7
Rh	20	166	730
Pd	138	148	7

* Teilweises Ausflocken.

Die Metalle, die an sich schon leicht im kolloiden Zustande auftreten, wie Osmium und Ruthenium, erfahren durch die Gelatine auch anscheinend keine bedeutende prozentuale Vergrößerung des Dispersitätsgrades.

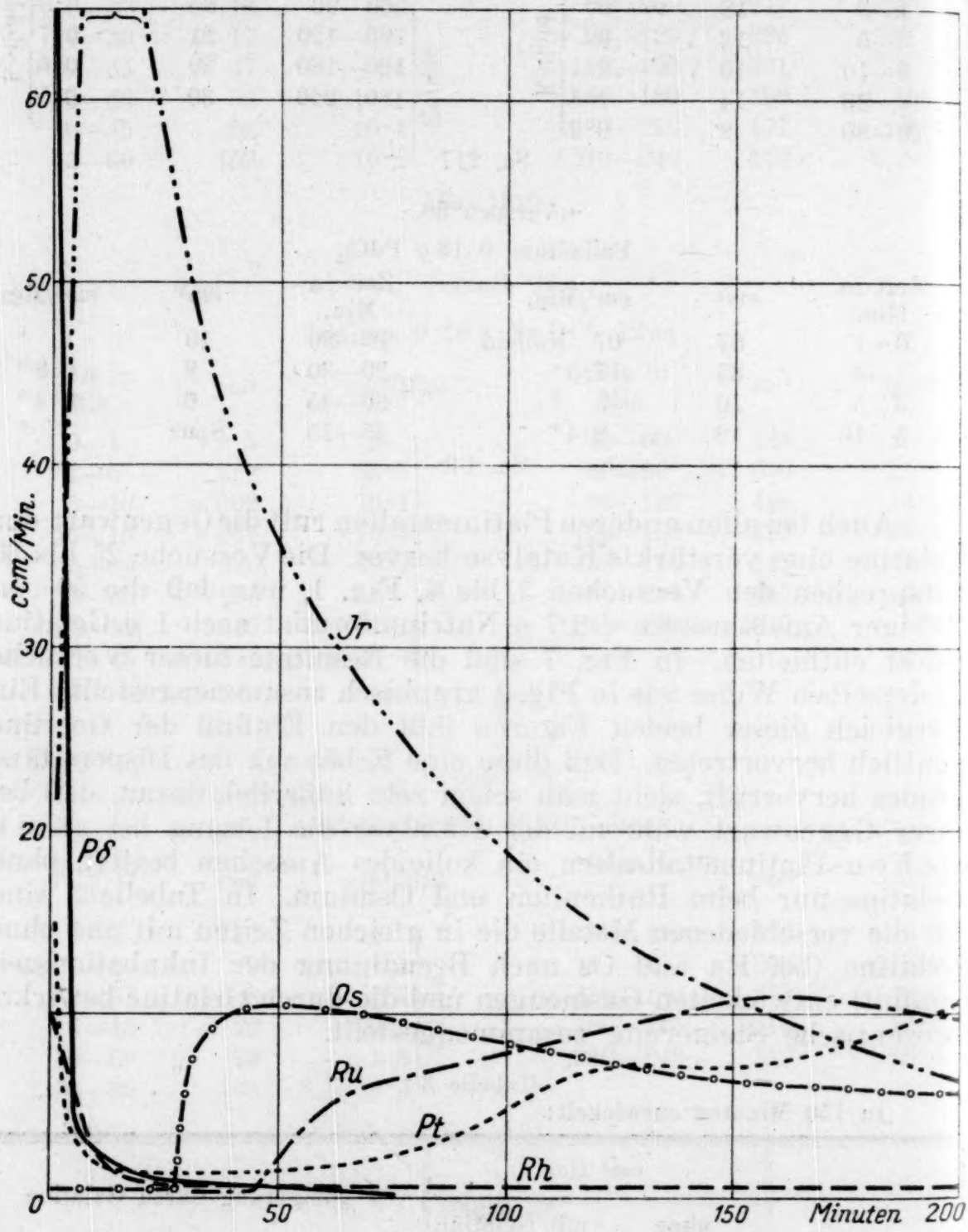


Fig. 7.

Der Einfluß des Gelatinezusatzes erscheint übrigens beim Osmium nach Fig. 6 viel größer als nach Fig. 7, verglichen mit Fig. 1. Der Grund ist darin zu suchen, daß im letzten Falle gerührt wurde, im ersten nicht. Bei Ruhe ballt sich ohne Gelatine das Osmium zu Klumpen zusammen, die bei Bewegung zerteilt werden.

Bei den anderen Metallen, die ohne Gegenwart von Gelatine nicht kolloid auftreten, ist die Steigerung viel bedeutender, besonders groß beim Iridium und beim Rhodium. Eine Ausnahme macht nur das Palladium, welches auch als einziges Metall trotz der Gegenwart der Gelatine bald ausflockt. Wie aus Angaben aus der Literatur hervorgeht, ist Gelatine für Palladium ein schlecht wirkendes Schutzkolloid.

Versuch 31.

Iridium, 0·28 *g* $Na_3IrCl_6.12\,aq$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—2	85	42·2	Kolloid	30—45	351	23·4	Kolloid
2—6	273	69·5		45—60	197	13·4	
6—7	76	76·0		60—90	247	8·2	
7—8	84	84·0		90—120	182	6·1	
8—10	163	81·5		120—150	171	5·7	
10—15	371	74·2		150—180	186	6·2	
15—30	742	49·3		180—240	377	6·3	

Sa. 3510

Versuch 32.

Platin, 0·21 *g* $H_2PtCl_6.2\,aq$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—1	25	25	Kolloid	30—60	189	6·3	Kolloid
1—2	10	10		60—90	266	8·9	
2—5	8	2·6		90—150	691	11·5	
5—30	111	3·7		150—210	479	7·9	

Sa. 1779

Versuch 33.

Rhodium, 0·16 *g* $RhCl_3$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—1	38	38	Kolloid	5—10	3	0·6	Kolloid
1—2	19	19		10—30	8	0·4	
2—3	6	6		30—60	5	0·2	
3—5	3	1·5		60—120	6	0·1	

Sa. 88

Versuch 34.

Palladium, 0·13 *g* $PdCl_2$

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.		Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	
0—1	100	100	Kolloid	5—10	24	4·8	Kolloid
1—2	32	32		10—20	15	1·5	
2—3	19	19		20—50	23	0·7	
3—5	20	10		50—100	45	0·4	

Sa. 278

Unter Nr. 31 bis 34 sind noch einige Versuche unter Zusatz von Gummiarabikum aufgeführt, die sonst aber den Versuchen 1 bis 6 genau entsprechen. Von diesem Schutzkolloid wurden nur 0·5 *g* pro 50 cm^3 genommen, da bei mehr ein zu starkes Schäumen auftrat. Ein Vergleich mit den mit Gelatine erhaltenen Resultaten ist nicht ohne weiteres angängig, da man nicht weiß, welche Mengen der beiden Schutzkolloide vergleichbar sind. Charakteristisch scheint für Gummi eine starke Anfangsgeschwindigkeit und eine bessere Schutzwirkung auf Palladium, welches bis zum Schluß kolloid blieb.

Zur weiteren Stütze des Zusammenhanges der Erlahmung und der Koagulation wurden beim Osmium ultramikroskopische Untersuchungen angestellt. Zu dem Ende wurden 50 cm^3 10%iger Ameisensäure, die 1·7 *g* Natriumformiat gelöst enthielten, zum Sieden erhitzt und dazu 0·175 *g* Kaliumosmiat gegeben und im Sieden erhalten. Nach 20 Minuten wurde die erste Probe entnommen und schnell stark abgekühlt. Nachdem dann kurz darauf die Katalyse eingesetzt hatte, wurde noch je eine Probe nach 2, nach 7 und nach 30 Minuten nach beendigter Inkubationszeit entnommen und ebenfalls stark abgekühlt.

Probe 1. Im Ultramikroskop kein einziges Teilchen zu sehen; die Lösung war also amikron.

Bei Probe 2, 3 und 4 waren Teilchen zu sehen, welche die Brownsche Bewegung zeigten. Die Proben wurden mit Wasser auf das 25fache verdünnt und die Anzahl der Teilchen, die im Durchschnitt gleichzeitig in einem Quadrat des Netzmikrometers des Ultramikroskops sich befanden, gezählt. Es ergab sich:

Probe 2	$n = 1$
„ 3	$n = 0{\cdot}5$
„ 4	$n = 0{\cdot}3$

Die kolloiden Lösungen vor und nach der Inkubation unterscheiden sich äußerlich deutlich in der vorgenommenen Verdünnung. Im ersten Falle sind sie blauschwarz und fast undurchsichtig, im anderen Falle goldgelb. Das kolloide Osmium oxydiert sich leicht an der Luft, was man am Farbenumschlag erkennen kann.

Probe 2, nach 40 Stunden erneut untersucht, ergab nur noch ein $n = 0{\cdot}2$. Bei Probe 4 wurde nach derselben Zeit Bodenkörper sichtbar.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, nur daß jetzt der zehnte Teil des Osmiates, d. i. 0·018 *g*, als Katalysator benutzt wurde. Die Reaktionshöchstgeschwindigkeit betrug dann nur 8 cm^3/Min., und sämtliche während und nach der Inkubationszeit entnommenen Proben waren amikron. Auch diese Feststellungen sprechen für die oben angegebene Theorie der Erlahmung.

IV. Der Unterschied in der katalytischen Fähigkeit der verschiedenen Platinmetalle.

Es ist nun noch die Frage zu erörtern, warum, wie aus Fig. 1 hervorgeht, die verschiedenen Metalle so verschiedene katalytische Wirkung zeigen. Wir haben diese Wirkung so aufgefaßt, daß das Metall den Wasserstoff der Ameisensäure adsorptiv bindet und dadurch die Kohlensäure in Freiheit setzt, und man könnte nun daran denken, daß die Metalle bei gleichem Dispersitätsgrad eine verschieden starke adsorptive Kraft zeigen, d. h. die Geschwindigkeit des Vorganges gemäß Gl. I eine von der Natur des Metalls abhängige ist. Indessen haben Müller und Schwabe[5] dargetan, daß sämtliche festen Plantinmetalle in fast gleichem Umfange gasförmigen Wasserstoff adsorptiv aufnehmen, wenn man ihnen nur eine feine Verteilung gibt. Somit kommen wir zu dem Schlusse, daß die Unterschiede in der Katalyse entweder durch die verschiedene Koagulationsgeschwindigkeit dieser Metalle oder durch die verschiedene Geschwindigkeit der Reaktion gemäß Gl. II bestimmt wird.

Besonders interessant ist es, von diesem Standpunkt aus das Verhalten des Palladiums zu erörtern. Es ist das einzige Platinmetall, welches Wasserstoff auch im kompakten Zustand in wesentlichen Mengen aufnimmt, weil es ihn löst, d. h. in sein Metallgitter aufnimmt. Wenn man sein Oxyd mit gasförmigem Wasserstoff behandelt, so nimmt (Müller und Schwabe l.c.) das reduzierte, zunächst fein verteilte Metall mehr Wasserstoff auf als das kompakte, gibt dieses Mehr aber mit der Zeit wieder ab. Hieraus geht hervor, daß das Palladium zunächst mit großer Oberfläche vorlag und den Wasserstoff zumindest teilweise auch adsorbiert gebunden hielt, daß sich aber die ganze Oberfläche mit der Zeit auf die des kompakten Metalls reduziert. Die anderen Platinmetalle nehmen unter den gleichen Bedingungen ähnlich große oder größere Mengen auf. Da sie im kompakten Zustand keinen lösen und den im fein verteilten Zustand aufgenommenen nicht wieder abgeben, so folgt, daß sie im Gegensatz zum Palladium auch ihre große Oberfläche beibehalten. Man muß hieraus mit aller Wahrscheinlichkeit schließen, daß das Palladium eine vor den anderen Metallen sich auszeichnende große Koagulationsgeschwindigkeit besitzt. Von Müller und Schwabe wurde dafür auch eine Begründung gegeben.

Dem entspricht es, daß bei unseren Versuchen am Palladium die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ameisensäure von anfänglich großen Werten rapide absinkt und binnen kurzer Zeit auf Null herabgeht. Bei Ir, Ru und Os ist diese Erlahmung nicht entfernt so ausgeprägt. Beim Rh und Pt hinwiederum erreicht auch die anfängliche Geschwindigkeit nur ganz kleine Werte. Diesen Metallen eine noch größere Koagulationsgeschwindigkeit zuzuschreiben als dem Pd, stößt auf Schwierigkeiten, da hiefür aus

[5] Erich Müller und Kurt Schwabe, Z. Elektrochem. *35*, 1929, S. 165.

den Versuchen von Müller und Schwabe kein Anhaltspunkt gegeben ist. Wenn auch berücksichtigt werden muß, daß es sich bei den letzteren um die trockenen Metalle handelt, während sie hier unter der wässerigen Lösung vorliegen, so scheint doch für ihr Verhalten eine besondere Langsamkeit der Reaktion II bestimmend zu sein. Sehr merkwürdig ist beim Pt das später einsetzende Wiederansteigen der Katalyse, das besonders stark bei Gegenwart von Gelatine auftritt, was sich so ansieht, als ob das Metall einer Peptisation unterliegt, die es durch die Ameisensäure erfährt. Beim Iridium ist dieses spätere Ansteigen nur bei Abwesenheit von Gelatine zu beobachten.

Es gibt nun zwei Wege, das Metall bei der Katalyse mit großer Oberfläche oder mit hohem Dispersitätsgrad auftreten zu lassen, den einen, den wir beschritten, indem wir seine Verbindungen benutzten und sie durch die Ameisensäure selbst reduzieren ließen, den anderen, den Paal ging, daß man das Metall auf Trägern erzeugte. Der Unterschied zwischen beiden Methoden besteht aber darin, daß im ersten Falle die zunächst entstehenden feinsten Teilchen Gelegenheit finden, zu agglomerieren, die ihnen im zweiten Falle durch die Substanz des Trägers genommen bzw. erschwert wird. Von Paal[6] wurde denn auch gezeigt, daß auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium schon bei Zimmertemperatur nicht nur eine erhebliche Katalyse wässeriger Lösungen von Ameisensäure hervorruft, sondern auch auf längere Zeit erhält, daß also hiebei eine Erlahmung kaum in Erscheinung tritt.

Paal verfuhr so, daß er zunächst auf dem $BaSO_4$ das Palladiumoxyd oder -hydroxyd niederschlug, dann im Wasserstoffstrom reduzierte und nun dieses auf dem Träger fixierte Metall auf die wässerige Lösung von Ameisensäure einwirken ließ.

Um die Wirkung des Trägers besser zu erkennen, verfuhren wir so, daß wir einmal nicht auf einem Träger fixiertes $Pd(OH)_2$, ein andermal auf $BaSO_4$ fixiertes, ohne es zuvor im Wasserstoffgas zu reduzieren, zur Ameisensäure bei 100° C brachten. Für den letzteren Versuch wurden 8 *g* $BaSO_4$, in der Kälte gefällt und gut ausgewaschen, in 300 cm^3 Wasser suspendiert; dazu wurde eine Lösung von 0·13 *g* $PdCl_2$ gegeben und unter kräftigem Schütteln mit einem geringen Überschuß von Na_2CO_3 versetzt. Auf einer Schüttelmaschine wurde nun in einer verschlossenen Flasche so lange geschüttelt, bis die Lösung vollkommen farblos war. Daraufhin wurde das Präparat abgesaugt, gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Als dasselbe in der bisher befolgten Weise in die auf 100° erwärmte Ameisensäure-Formiatlösung gegeben wurde, trat eine derart stürmische Gasentwicklung auf, daß der größte Teil des Präparates mitsamt der Lösung aus der Einfüllöffnung heraus-

[6] Paal und Poethke, Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 1511.

geschleudert wurde. Wir verfuhren deshalb so, daß wir zunächst den Katalysator in dem leeren Kolben auf 100° erhitzten und dazu die vorgewärmte Ameisensäure gaben. Auch hiebei fand im Anfang eine derartig stürmische Gasentwicklung statt, daß die in den ersten beiden Minuten entwickelte Menge nur ungefähr zu 400 cm^3 bestimmt werden konnte. Der zeitliche Gang der Gasentwicklung ist aus Versuch 35 zu ersehen. Vergleicht man damit die Daten von Versuch 36, die sich auf die Wirkung des nicht auf einen Träger niedergeschlagenen $Pd(OH)_2$ beziehen, so tritt der bedeutende Unterschied deutlich in die Erscheinung.

Versuch 35.

0·11 *g* $Pd(OH)_2$ auf $BaSO_4$. 50 cm^3 10 %ige Ameisensäure + 1·7 *g* Natriumformiat

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.
0—2	400?	200?	30—60	421	14
2—3	100	100	60—90	335	12
3—4	36	36	90—120	300	10
4—10	168	28	120–180	402	6·7
10–30	358	18	180—240	317	5·3

Sa. 2855

Versuch 36.

0·11 *g* $Pd(OH)_2$, ohne Träger, 50 *g* 10 %ige Ameisensäure + 1·7 *g* Natriumformiat

Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.	Zeit in Min.	cm^3	cm^3/Min.
0—1	189	189	5—10	25	5
1—2	68	68	10—30	22	1·1
2—3	44	44	30—60	27	0·7
3—5	40	20	60—260	158	0·8

Sa. 568

Wenn bei dem bei 100° C ausgeführten Versuch 35 im Gegensatz zu dem bei Zimmertemperatur ausgeführten (s. Paal und Müller und Schwabe) eine starke Erlahmung auftritt, so rührt das wohl daher, daß bei der hohen Temperatur der Zusammenhalt von Träger und Metall gelockert wird. Es sei hiebei noch ergänzend bemerkt, daß der zeitliche Verlauf der Zersetzung der Ameisensäure für den Fall, daß man eine (nicht auf Trägern fixierte) Verbindung eines Platinmetalls benutzt, von der Natur der Verbindung mehr oder weniger abhängt. Es macht z. B. einen Unterschied, ob man $PdCl_2$ oder $Pd(OH)_2$ benutzt (vgl. Versuch 6 und 36). Da sich irgendwelche Folgerungen aus Versuchen mit verschiedenen Verbindungen nicht ziehen ließen, so seien dahinzielende Versuche übergangen.

Analoge Versuche wie Nr. 35 und 36 wurden beim Platin angestellt. Versuch 38 bezieht sich auf $Pt(OH)_4$ und Versuch 37 auf die gleiche auf $BaSO_4$ niedergeschlagene Verbindung. 0·4 *g* $H_2PtCl_6 . 2\,H_2O$ wurden mit 2 n. NaOH gekocht, die Lösung stark verdünnt und in ihr 8 *g* $BaSO_4$ suspendiert. Darauf wurde mit

Essigsäure neutralisiert und acht Stunden geschüttelt. Danach wurde das Präparat abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Da hiebei nicht sämtliches Platin adsorbiert wurde, wurde der nicht adsorbierte Teil im Filtrat bestimmt und die Differenz gegen die angewandte Menge als adsorbiert angesehen.

Versuch 37.

0·08 *g* $Pt(OH)_4$ auf 8 *g* $BaSO_4$. 50 *cm*³ 10%ige Ameisensäure + 1·7 *g* Formiat

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.
0—1	174	174	10—30	163	8·1
1—2	40	40	30—60	242	8·1
2—3	26	26	60—90	264	8·8
3—4	17	17	90—120	296	9·9
4—5	12	12	120—150	322	10·7
5—10	46	9·2	150—240	292	9·7

Sa. 1894

Versuch 38.

0·11 *g* $Pt(OH)_2$, ohne Träger 50 *cm*³ 10%ige Ameisensäure + 1·7 *g* Formiat

Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.	Zeit in Min.	*cm*³	*cm*³/Min.
0—1	12	12	60—90	108	3·6
1—10	13	1·4	90—120	141	4·7
10—25	27	1·8	120—150	167	5·5
25—40	32	2·1	150—180	180	6
40—60	55	2·8	180—240	382	6·4

Sa. 1117

Auch hier zeigt sich ein bedeutender Einfluß des Trägers, besonders im Anfang, und wenn man Versuch 38 mit Versuch 3 vergleicht, eine stärkere Wirkung des Hydroxydes gegen das Chlorid des Platins. Zu erkennen ist ferner wieder der für das Platin charakteristische Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit nach längerer Zeit.

Wie die verschiedenen Platinmetalle katalytisch wirken würden, wenn sie den gleichen Dispersitätsgrad besitzen würden, ob also spezifische Unterschiede vorhanden sind, dürfte sich experimentell schwer feststellen lassen. Müller und Schwabe[7] haben sämtliche Platinmetalle als Oxyde auf $BaSO_4$ niedergeschlagen und nach Behandeln im Wasserstoffstrom auf wässerige Ameisensäurelösungen bei Zimmertemperatur einwirken lassen. Dabei zeigten nur Palladium und Platin die Fähigkeit, die Säure katalytisch zu zersetzen, u. zw. ersteres Metall in erheblich stärkerem Umfang als letzteres. Dies läßt aber noch nicht den sicheren Schluß zu, daß Pd besonders vor den anderen Metallen zur Katalyse befähigt sei. Denn einmal weiß man nicht,

[7] l. c. Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 170.

ob es gelungen ist, alle Metalle in der gleichen dispersen Form nach der P a a l schen Methode herzustellen, und ferner ist man nicht sicher, ob durch Behandeln der Oxyde mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auch wirklich eine Reduktion zu Metall stattgefunden hatte.

Sicherer scheint eine andere Beobachtung für eine die anderen Plantinmetalle übertreffende katalytische Befähigung des Palladiums zu sprechen.

Aus Fig. 4, Kurve 1, geht hervor, daß bei 70° das Kaliumosmiat bei Gegenwart von aktivem Katalysator nach zwei Stunden zu Metall reduziert wird; denn nach dieser Zeit wird das Wasserstoffpotential erreicht. Die Katalyse ist aber von diesem Moment ab verschwindend gegen 100°, obgleich offenbar das Metall hiebei in mindestens gleich hoch disperser Form auftritt wie bei höheren Temperaturen, wo doch vermutlich die Aggregationsgeschwindigkeit größer ist. Da hienach die Katalyse mit sinkender Temperatur stark abnimmt, so ist nicht anzunehmen, daß das Osmium selbst in höchst disperser Form bei Zimmertemperatur katalysiert, während es doch das Palladium tut. Das Palladium scheint demnach gegenüber den anderen Platinmetallen einerseits eine große Koagulationsgeschwindigkeit, anderseits eine große Geschwindigkeit der Reaktion II zu besitzen.

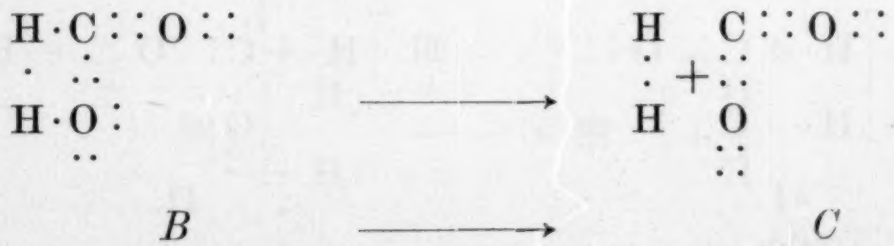
V. Zur Theorie der Katalyse.

Zur Diskussion steht die Frage, warum die Ameisensäure in wässeriger Lösung nicht ohne weiteres, sondern erst bei Gegenwart eines Platinmetalls in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt.

Früher wurde angenommen, daß bei der Ameisensäure folgendes Gleichgewicht vorliege:



und daß ein kleines Metallteilchen, in das Kraftlinienfeld der Molekel *B* eindringend, eine Umgruppierung der Elektronen bewirke:



Diese Auffassung wurde später aufgegeben.

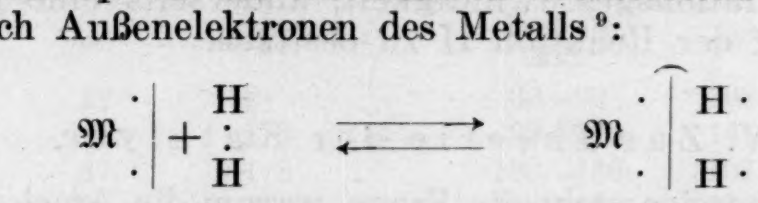
1. Es hat sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt, daß die durch die Platinmetalle bewirkte Zersetzung der Ameisensäure unter Umständen äußerst heftig sein kann. Die Entstehung von *B* verlangt aber eine weitgehende Annäherung der beiden Wasserstoffatome, einen bestimmten Zustand der Molekel, der der Wahrscheinlichkeit nach nicht häufig eintreten wird.

2. Wenn schon dieser Zustand eintritt, dürfte erwartet werden, daß diese Umgruppierung nach (2) auch ohne Metalle eintritt.

3. Die Unterstützung der Umgruppierung durch die Metallteilchen müßte man als eine Stoßwirkung auf ein Elektron auffassen, und es wäre zu erwarten, daß hiezu alle Metalle geeignet sind, wenn sie fein genug dispergiert sind, während nur die Platinmetalle katalysieren.

Die katalytische Wirkung muß daher mit einer Eigenschaft zusammenhängen, die die Platinmetalle vor anderen Metallen auszeichnet. Nachdem von Müller und Schwabe[8] festgestellt ist, daß sämtliche Platinmetalle in erheblichem Maße gasförmigen Wasserstoff adsorbieren, liegt es nahe, diese Fähigkeit auch für die Katalyse verantwortlich zu machen.

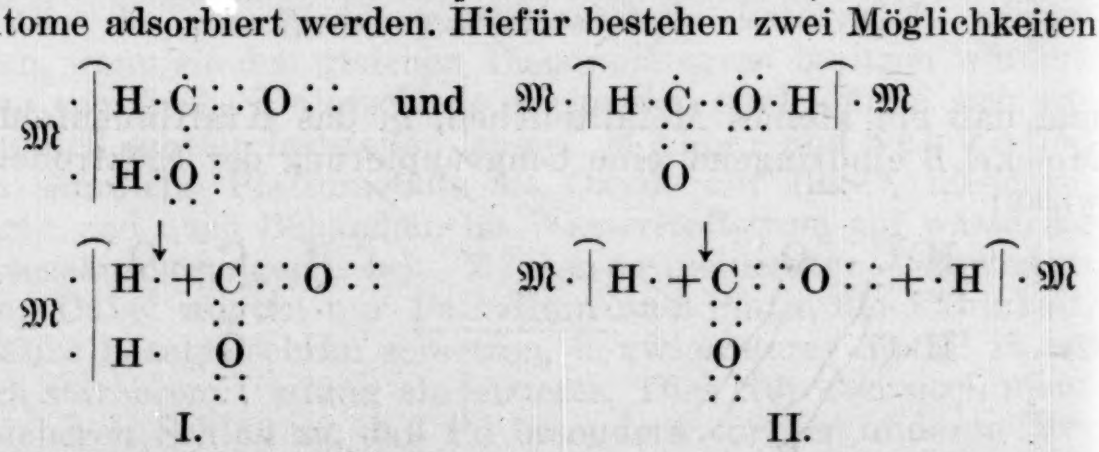
Die Adsorption des molekularen Wasserstoffs erfolgt nach ihnen durch Außenelektronen des Metalls[9]:

(3) 

wobei jedes Wasserstoffatom seine zwei Elektronen behält. Ebenso kann die Ameisensäure vom Metall adsorbiert werden:

(4) 

wobei wieder die H-Atome 2, die anderen Atome je 8 Elektronen behalten. Damit aber die CO_2 sich loslösen kann, müssen beide H-Atome adsorbiert werden. Hiefür bestehen zwei Möglichkeiten:

(5) 

I. II.

[8] l. c. Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 165.

[9] M bedeutet ein Metallteilchen, kein Atom; Punkte Elektronen; Punkte vor dem Strich Außenelektronen des Metalls; ⌒ Adsorption.

Nimmt man an, daß die Ameisensäure von allein aus dem Grunde nicht zerfällt, weil sie dazu in dem Zustande *A* (genäherte H-Atome), Gl. (1), vorliegen müsse, und daß dieser unwahrscheinlich ist, so ist auch eine Adsorption nach 5. I. nicht möglich, weil dazu derselbe Zustand nötig ist, d. h. an einem kompakten Metallstück mit glatter, ebener Oberfläche kann keine Katalyse stattfinden, wenn die Oberfläche noch so groß ist. Dagegen ist eine Adsorption nach (5) II. möglich, wenn einzelne Metallteilchen in einer Entfernung vorliegen, die gleich oder etwas kleiner als die Länge einer gestreckten Molekel der Ameisensäure ist, oder wenn die Metallteilchen so klein sind, daß sie beweglich sind, z. B. in kolloiden Metallösungen, weil dann zunächst ein Metallteilchen ein Wasserstoffatom der Säure adsorbiert und dann von dieser zu einem zweiten Metallteilchen mitgenommen wird, welches das zweite Wasserstoffatom adsorbiert. Es handelt sich danach für den Umfang der Katalyse nicht so sehr um die Oberfläche an sich, wie um deren Entwicklung nach den drei Raumdimensionen, bzw. um die feine Verteilung des Metalls. Denn ein großes, glattes Platinblech vermöchte nicht dieselbe Wirkung hervorzubringen wie eine kleine Menge kolloiden Platins mit wesentlich kleinerer Oberfläche.

Diese Auffassung läßt die beobachtete Erscheinung verstehen, daß gerade dann die Zersetzung am größten ist, wenn die Metalle kolloid erscheinen. Weiter erklärt sich die Tatsache, daß an einem glatten, in Ameisensäure tauchenden Platinblech auch nach tagelangem Zuwarten bei 100° C sich das Wasserstoffpotential nicht einstellt, während dieses sofort der Fall ist, wenn man ein wenig eines Platinsalzes zusetzt, nachdem dieses zu hoch dispersem Metall reduziert worden ist.

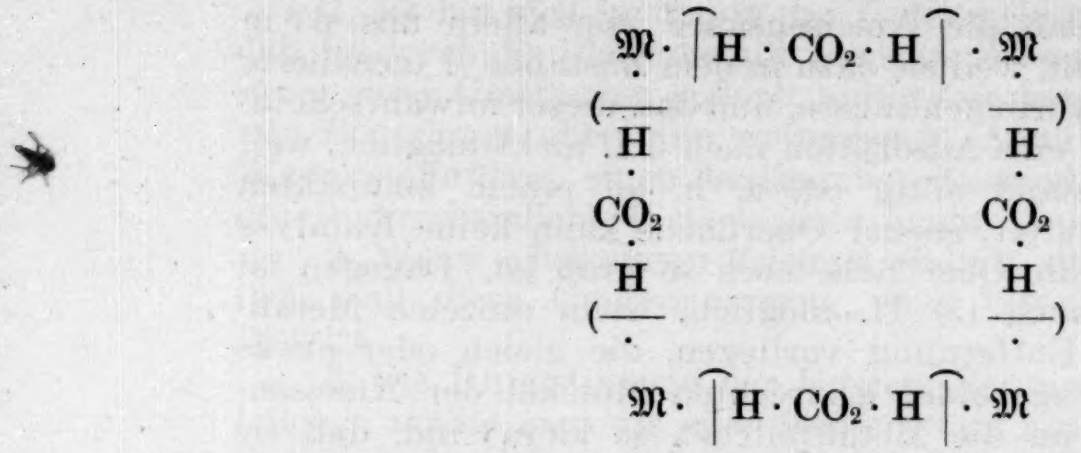
Nach der Loslösung der CO_2 können dann die verbleibenden Metallteilchen, die den Wasserstoff adsorbiert haben, durch Zusammenstoß molekularen Wasserstoff bilden:

$$\mathfrak{M}\cdot\overset{\frown}{|}\mathrm{H}\cdot+\cdot\mathrm{H}\overset{\frown}{|}\cdot\mathfrak{M}\rightarrow\mathfrak{M}\cdot|+\mathrm{H}\cdot\cdot\mathrm{H}+|\cdot\mathfrak{M}$$

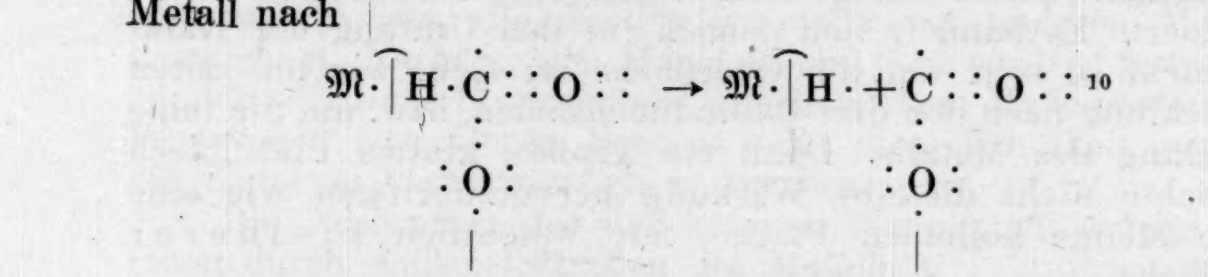
wenn sie beweglich sind, oder es können, wenn sie fixiert sind, zwei an einem Metallteilchen adsorbierte H zu H_2 zusammentreten:

$$\mathfrak{M}\begin{matrix}\cdot\overset{\frown}{|}\cdot\mathrm{H}\cdot\\ \cdot|\cdot\mathrm{H}\cdot\end{matrix}\longrightarrow\mathfrak{M}\begin{matrix}\cdot\\ \cdot\end{matrix}\Big|+\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \vdots\\ \mathrm{H}\end{matrix}$$

Solche können nach folgendem Schema entstehen, wenn sich die CO_2 loslöst:

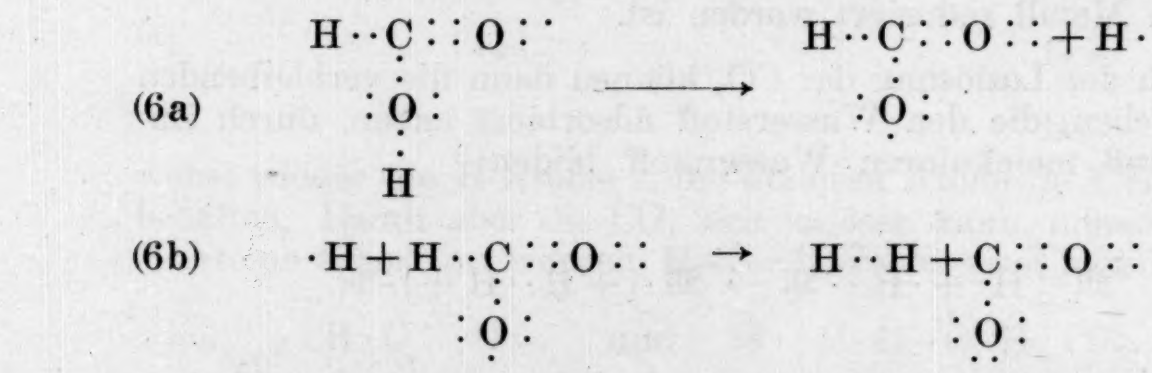


Schließlich erkennt man auch leicht, daß ein Formiat-Anion nicht katalytisch zersetzt werden kann. Es enthält zwar nur e i n Wasserstoffatom; dieses kann aber auch durch Adsorption an Metall nach



nicht unter CO_2-Bildung losgelöst werden. Es muß vielmehr die undissoziierte Ameisensäure vorliegen. Diesen Forderungen der Theorie entsprechen die Tatsachen vollkommen. Insonderheit wird so die starke Steigerung der Katalyse der Ameisensäure durch Formiate erklärt.

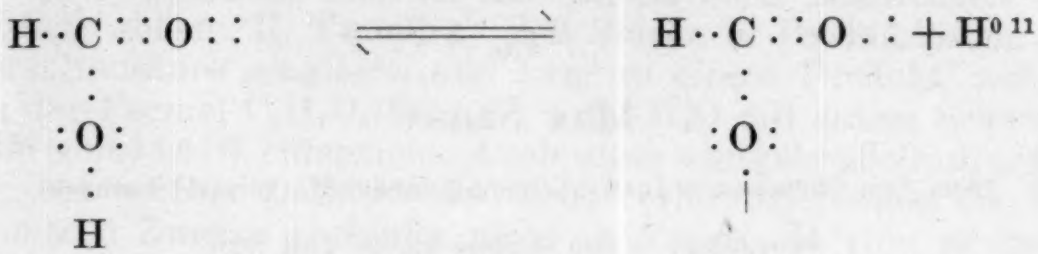
Die Abspaltung eines Wasserstoff a t o m s von der Molekel der Ameisensäure und seine Wanderung zum anderen:



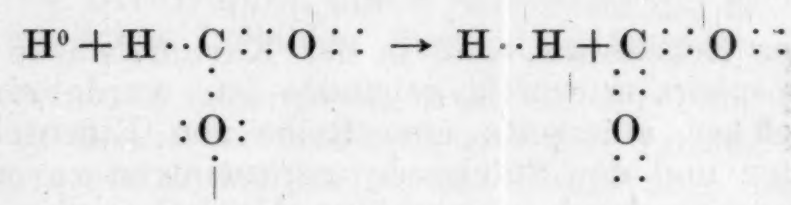
könnte, wenn sie möglich wäre, auch ohne Katalysator zur Zersetzung führen. Sie ist aber offenbar nicht möglich, weil dabei nach (6 a) zwei unbefriedigte Spaltstücke entstehen, die bis zu ihrer Reaktion nach (6 b) nicht beständig sind. Fein verteilte Metalle vermitteln dagegen durch ihre adsorbierende Wirkung, wie wir oben sahen, die Trennung der beiden H-Atome von der Ameisensäure und ihre Vereinigung, o h n e daß dabei unbefriedigte Gebilde entstehen.

[10] Ein Strich statt eines Punktes bedeutet ein Überschußelektron.

Zu erwägen wäre freilich, ob sich nicht ein H-Atom als Ion abspaltet und so zum anderen gelangt:



(7a)



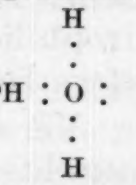
(7b)

Denn hiebei treten keine unbefriedigten Gebilde auf. Doch sollte man dann denken, daß dies auch ohne Katalysator geschehen könnte. Würde man aber annehmen, daß die so gedachte Wasserstoffentwicklung deshalb ausbleibt, weil der Entstehung von Gasbläschen Schwierigkeiten entgegenstehen, die durch die Metalle behoben werden — die geringe Überspannung der Platinmetalle würde dann die Ursache der Katalyse sein —, dann müßte die Reaktion (7 b) eine umkehrbare sein.

Unabhängig davon, ob die hier gegebene elektronentheoretische Deutung der Vorgänge aufrechtzuerhalten ist, kann als sicher angesehen werden, daß die Platinmetalle deshalb die Zersetzung der Ameisensäure in CO_2 und H_2 herbeiführen, weil sie den Wasserstoff der Ameisensäure zu adsorbieren vermögen, daß aber diese Adsorption nur dann zur Zersetzung führt, wenn diese Metalle in einem solchen Zustand vorliegen, daß sie zu gleicher Zeit beide Wasserstoffatome der Ameisensäure adsorbieren können.

---

[11] H^0 müßte man sich, streng genommen, mit H_2O verbunden denken:



[0] bedeutet ein fehlendes Elektron, das ein positives Ion bedingt.

Sulfurylierung der Stärke

Von

Max Samec

Aus dem Chemischen Institut der Alexander-Universität Laibach

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Mit der Erkenntnis, daß in der Kartoffelstärke ein Großteil des Phosphors esterartig gebunden ist, wurde ein Weg gefunden, welcher einerseits eine Reihe von Eigenschaften der Stärkekleister und der Stärkesole ungezwungen zu erklären erlaubt, anderseits durch planmäßige Variation des Phosphorgehaltes und des Dispersitätsgrades praktisch wichtige Merkmale der Stärke in recht breiten Grenzen abzustufen ermöglicht. Es ergab sich die allgemeine Regelmäßigkeit, daß für das Zustandekommen guter ausgiebiger Kleister eine gewisse Menge esterartig gebundener Phosphorsäure notwendig ist, wobei jedoch die mittlere Molatgröße nicht unter eine gewisse Grenze fallen darf.

Die Absättigung der Amylophosphorsäure mit K, Na und NH_4-Ionen bedingt klare Kleister mit geringer Neigung zur Synärese, die Bindung der Phosphorsäure an Ca, Mg oder gar an Protein führt zu trüben, leicht flockenden Gebilden. Nach allen bisherigen Erfahrungen hat man die nativen Amylophosphorsäuren aus Knollenstärke und die synthetischen Amylophosphorsäuren als zweibasische Säuren anzusprechen, deren Lösung bei einem atomaren Verhältnis von P : Kation = 1 : 1·6 elektrometrisch neutral erscheint.

Es liegt im Plane unserer Arbeit, den nunmehr ziemlich genau untersuchten Amylophosphorsäuren Kombinationen der Stärke mit anderen mehrbasischen Säuren an die Seite zu stellen. Es ist ja z. B. die große Hydrophilie des Agars auf der Existenz eines Gelose-Schwefelsäure-Esters begründet[1].

Hier soll über unsere Versuche, in die Stärkemolate Schwefelsäure einzuführen, berichtet werden. Die Reaktion der Stärke mit freier Schwefelsäure wurde von Blondeau de Carolles[2], Fehling[3] sowie von Hönig und Schubert[4] studiert. Es resultieren hiebei mehr oder weniger reduzierende Produkte, deren spezifische Drehung um so kleiner ist, je intensiver die Säurewirkung war. Die Jodfarbe bleibt bei kurzer Säure-

[1] C. Neuberg und H. Ohle, Biochem. Ztschr. *125*, 1921, S. 311; M. Samec und V. Isajević, Compt. rend. *173*, 1921, S. 1474.

[2] Ann. Physik *54*, 1844, S. 416.

[3] Ann. Physik *55*, 1845, S. 13.

[4] Monatsh. Chem. *6*, 1885, S. 708; *7*, 1886, S. 429, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *94*, 1885, S. 708; *95*, 1886, S. 429.

wirkung erhalten. Jedenfalls ist bei Gegenwart freier Säure die Grundlage für eine weitgehende Desaggregation und partielle Hydrolyse gegeben, welche wir jedoch nach Möglichkeit ausschließen wollen. R. Tamba[5] ließ Stärke in Pyridinlösung mit Chlorsulfonsäure reagieren und kam zu einem Produkt, welches etwa der Formel $C_6H_8O_5(SO_3)_2K_2 + 2½\ H_2O$ mit einem Schwefelgehalt von 14·44% entspricht. Auch diese weitgehende Sulfurylierung, bei welcher z. B. die Jodfarbe verlorengegangen ist, kam für unsere Zwecke vorläufig nicht in Frage, da eine so starke Besetzung der OH-Gruppen durch Säurereste die Stärke zu weit vom ursprünglichen kolloiden Zustand entfernt.

Wir verfuhren daher ähnlich wie bei der Phosphorylierung und ließen in alkalischen Stärkekleister eine Lösung von SO_2Cl_2 in Chloroform eintropfen, hielten die Temperatur nieder (5—7°) und sorgten für ausgiebige Turbinierung. Im Gegensatz zum Gange der Phosphorylierung nahm die Beweglichkeit des Reaktionsgemisches bei dieser Sulfurylierung stetig ab, trotzdem die Reaktion stets alkalisch geblieben war. Nach 12—16stündigem Stehen in der Kälte schieden sich schneeweiße Flocken aus der Mischung ab. Das Reaktionsgemisch wurde durch Dialyse und darauffolgende Elektrodialyse von Kristalloiden und von Begleitelektrolyten befreit. Die extrem elektrodialysierte Lösung war farblos und trennte sich in zwei Phasen (dünnflüssig und dickflüssig), welche separat untersucht wurden.

Einige charakteristische Merkmale derselben geben wir hier wieder:

	Obere dünnflüssige Schichte	Untere dünnflüssige Schichte
Gehalt an Trockensubstanz	0·19%	1·62%
Innere Reibung in 1%iger Lösung	1·007	2·45
Spezifische Leitfähigkeit rec. Ohm	$9·6 . 10^{-5}$	$8·6 . 10^{-5}$
Mittlere Molatgröße des koll. Anteiles	2300	47705
Jodfarbe	violett	weinrot
Schwefelgehalt SO_3[6]	2·44%	0·63%

Der Sulfurylierungsversuch hatte also positiven Erfolg. Es wurde tatsächlich Schwefel in einer elektrodialytisch nicht abtrennbaren Form gebunden, allerdings die Stärke auch ziemlich stark peptisiert. Die elektrodialytisch nicht fällbare Fraktion zeigte nach dem osmotischen Verhalten eine Molatgröße von rund 2300, also fast genau die gleiche, wie wir sie bei der elektrodialytisch nicht fällbaren Fraktion der Agarlösung gefunden haben. Die Gelphase erschien noch hochmolatig, und dementsprechend war der S-Gehalt geringer. Mit den synthetischen Amylophosphorsäuren haben die hier erhaltenen Produkte die Fähigkeit gemeinsam, bei nicht zu starker Peptisation elektro-

[5] Biochem. Ztschr. *141*, 1923, S. 274.

[6] SO_3 = Gehalt der Ausgangsstärke = 0·009%.

dialytisch abgeschieden zu werden. In ihrer Zähigkeit bleiben sie stark hinter der synthetischen Amylophosphorsäure zurück. Eine ausführliche Untersuchung dieser Produkte ist im Gange.

Experimentelle Belege.

11 *g* Kartoffelstärke wurden in 250 cm^3 destilliertem Wasser in der Kälte suspendiert und durch Zusatz von 250 cm^3 $^8/_{10}$ n. KOH verkleistert; unter Turbinieren und Kühlung mit schmelzendem Eise wurde tropfenweise eine Mischung von 5·5 cm^3 SO_2Cl_2 und 10 cm^3 $CHCl_3$ aus einem gut verschlossenen Tropftrichter derart zugesetzt, daß nach etwa einer Stunde das Mischen beendet war. Das Reaktionsgemisch stand 12—16 Stunden im Eiswasser, wurde in Faltendialysatoren gegen mehrmals täglich gewechseltes destilliertes Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion dialysiert und hierauf elektrodialysiert.

Mittlere Molatgröße der leichtbeweglichen Fraktion: Steighöhe im Kollodiumosmometer 46 *mm*, Konzentration des Sackinhaltes 0·076 der Außenflüssigkeit nach beendetem Versuche 0·028%. Nach $M = 231.526 \,.\, 10 \,.(c_1 — c_2) : h$ berechnet sich $M = 2315$.

Mittlere Molatgröße der zähen Fraktion: Steighöhe 79 *mm*, Konzentration des Sackinhaltes 1·69, der Außenflüssigkeit 0·05%, $M = 47.770$.

Schwefelgehalt, leichtbewegliche Fraktion: Einwaage 0·983 *g*, unter Sodazusatz und wiederholtem Waschen der kohlenhaltigen Asche in einer Platinschale im elektrischen Veraschungsofen verbrannt. $BaSO_4 = 0·070\ g$ $SO_3 = 0·0243\ g = 2·44\%$.

Viskose Fraktion:
Einwaage 5·132 *g* $BaSO_4 = 0·095\ g$ $SO_3 = 0·0326\ g = 0·63\%$.

Über den Dampfdruck der salpetrigen Säure

Von

Emil Abel, korr. Mitglied d. Akad. d. Wissensch., und E. Neusser

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Daß wässerige Lösungen von salpetriger Säure bei ihrer Zersetzung nach der Bruttoreaktion

$$3\,HNO_2 = H^{\cdot} + NO_3' + 2NO + H_2O \qquad (1)$$

einen über den Stickstoffgehalt des sich entwickelnden Stickoxyds hinausgehenden Stickstoffverlust aufweisen, ist lange bekannt; Andeutungen hierüber finden sich bereits in den ersten, die genannte Zerfallsreaktion betreffenden Beobachtungen [1]. Man hat mehrfach diese Nebenreaktion — denn es ist eine solche — dem Entweichen von N_2O_3 gemäß der Gleichung

$$2\,HNO_2 = N_2O_3 + H_2O \qquad (2)$$

zugeschrieben [2], ohne daß es bisher gelungen ist, eine klare Sachlage zu schaffen, die diesen Vorgang nach qualitativer, geschweige denn nach quantitativer Richtung sicherzustellen vermochte. Die Ursache hievon liegt wohl deutlich zutage: das Ausmaß der HNO_2-Zersetzung nach (1) überwiegt im allgemeinen so sehr, daß einerseits — gemessen an der Veränderung der HNO_2-Konzentration — Begleitvorgänge weitaus überdeckt erscheinen und anderseits die Zuordnung von HNO_2-Verflüchtigung zu HNO_2-Gehalt auf Schwierigkeiten stößt.

Unter diesen Umständen schien es geboten, den Verflüchtigungsverlust der salpetrigen Säure unter Verhältnissen zu untersuchen, die die Reaktion (1) weitgehend zurückzudrängen bzw. auszuschalten erlauben. Hiefür schien Setzung von (1) in die Gleichgewichtslage ein geeignetes Mittel zu sein, denn da nach den bisherigen Erfahrungen nur ein relativ geringfügiger Umsatz für den Verflüchtigungsverlust zu erwarten stand, so war bei Schaffung eines geeigneten Gleichgewichtsniveaus die Möglichkeit vorauszusehen, die in Rede stehende Nebenreaktion nicht nur in der Hauptsache herauszuschälen, sondern auch unter wohldefinierten Verhältnissen vor sich gehen zu

[1] Literatur siehe bei E. Abel und D. Harasty, Ztschr. anorg. u. allgem. Chemie *139*, 1924, S. 1.

[2] Vgl. insbes. A. Jacob, „Das Verhalten der salpetrigen Säure in Wasser", Diss., Dresden 1911; H. Liebmann, „Beiträge zur Kenntnis der salpetrigen Säure", Diss., Dresden 1914.

lassen und so den Dampfdruck von HNO_2 zu ermitteln, mochte dieser nun in der Tat nach (2) oder auf andere Weise zur Ausbildung gelangen.

Gegenstand vorliegender Untersuchung ist mithin die Bestimmung des Dampfdruckes von salpetriger Säure in wässeriger Lösung, wobei schon in Hinblick auf die zur Erhaltung des Gleichgewichtes notwendige NO-Atmosphäre die dynamische Methode zur Anwendung kommen mußte; daß unter diesen Umständen auch als Träger des Dampfes Stickoxyd zu dienen hatte, ergab sich fast zwangsläufig. Dies führte zur folgenden

I. Versuchsanordnung.

Sie mußte der Absicht Rechnung tragen, einen durch ein HNO_2-HNO_3-Gemisch streichenden NO-Strom mit dem sich aus

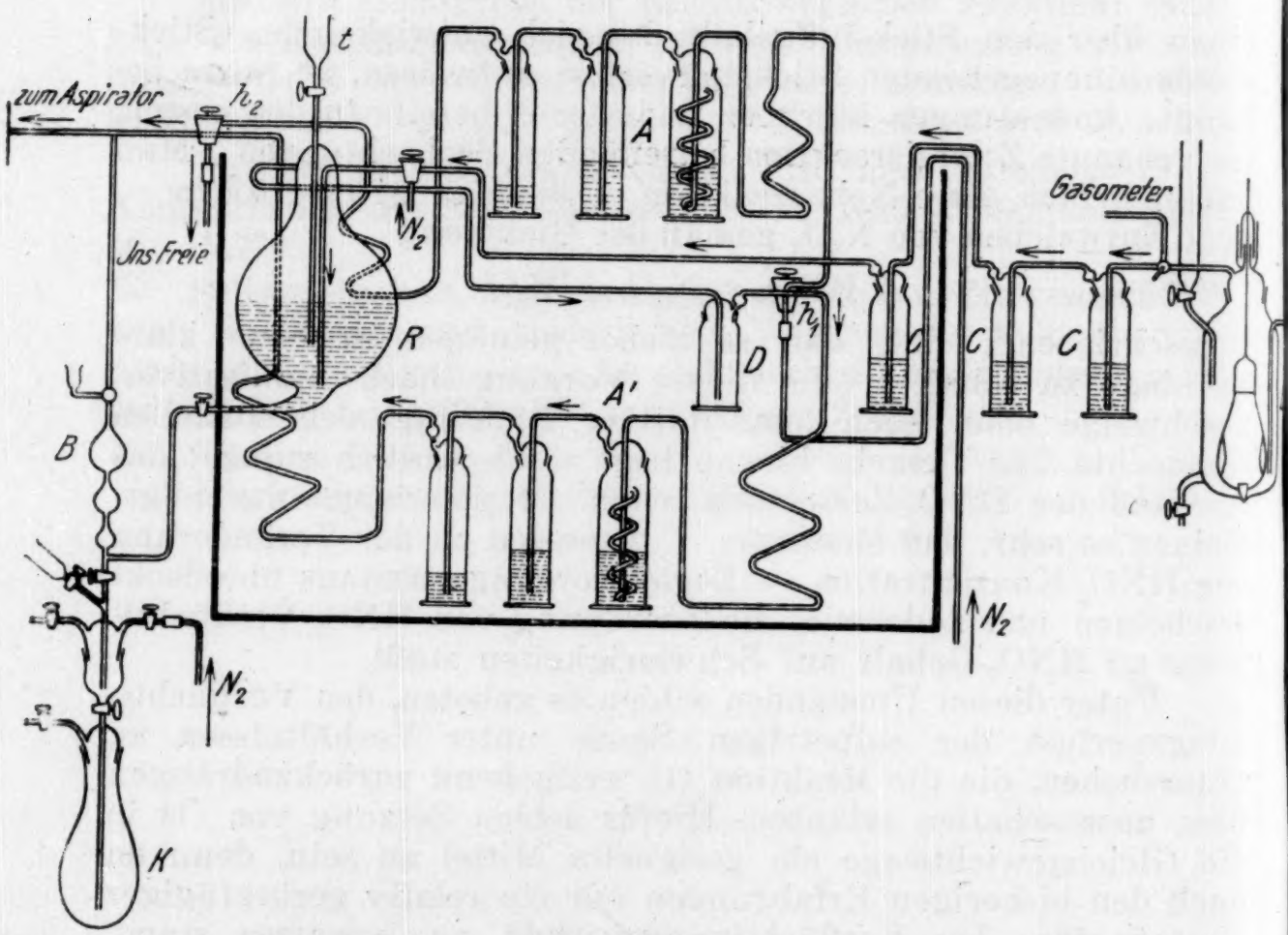


Fig. 1.

solchem Gemisch „Verflüchtigendem" derart zu beladen, daß der Gasstrom hieran gesättigt sei, und das Flüchtige in geeigneter Weise der Bestimmung zuzuführen. Demgemäß bestand die Apparatur (Fig. 1) aus Reaktionsgefäß und aus Aggregaten zur Entwicklung und Auffangung des Stickoxyds, zur Absorption der flüchtigen Substanz und zur Bestimmung der letzteren. Daß sämtliche Maßnahmen unter sorgfältigstem Abschluß vor Luft

durchgeführt werden mußten, ist selbstverständlich; dafür sorgte Bombenstickstoff, in üblicher Weise von Sauerstoff weitestgehend befreit[3]. Das Reaktionsgefäß war ganz ähnlich jenem, das seinerzeit von E. Abel und D. Harasty[4] zur Aufnahme ihrer Lösungen verwendet worden war; das in *E* aus Natriumnitrit, Ferrosulfat und Salzsäure entwickelte Stickoxyd wurde zur Erzielung eines gleichmäßigen Gasstromes zunächst in einem Gasometer über einer auf Wasser schwimmenden Schichte Paraffinöl aufgefangen[5]. Das Absorptionsaggregat bestand zur Erleichterung bzw. Beschleunigung der Versuchsdurchführung aus zwei parallel geschalteten Absorptionssystemen *A* und *A'*, von denen im Wege geeigneter Hahnstellungen (Vierweghahn h_1) jeweils nur eines in Verwendung genommen wurde; jedes der beiden Absorptionssysteme setzte sich aus drei hintereinander geschalteten Waschflaschen zusammen, deren erste eine Spiralwaschflasche war. Das der analytischen Bestimmung zugeordnete Aggregat war dem von E. Abel und D. Harasty[4] verwendeten, das sich damals sehr gut bewährt hatte, nachgebildet. Zur Reinigung des dem Gasometer entströmenden NO-Gases waren dem letzteren drei mit 4 n. KOH bzw. konz. H_2SO_4 gefüllte Absorptionsflaschen (*C*) angeschlossen, die allenfalls vorhandenes NO_2 restlos entfernten; zur Kondensation etwa aus dem Reaktionsgefäß *R* mitgerissener Flüssigkeitströpfchen diente das Gefäß *D*.

Reaktionsgefäß und Absorptionsaggregat (auch, soweit erforderlich, einige weitere Apparatenteile) standen in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf 0·1° konstant gehalten wurde; die Versuchstemperatur betrug 25° C. Auf diese Weise war jegliche Wasserdampfkondensation auf dem Wege von *R* zu den Absorptionsgefäßen *A* bzw. *A'* vermieden. Zur Erleichterung der Handhabung war jeder der beiden Absorptionsaggregate innerhalb des Thermostaten in einen Blechkasten eingesenkt, mittels dessen sie nach Lösung der bezüglichen Verbindungen aus dem Thermostaten vereint herausgehoben werden konnten. Sämtliche Anschlüsse und Verbindungen erfolgten selbstverständlich mittels Glasschliffe[6]; vielfache Zickzackführung der Glasrohrleitungen sicherte durch hinreichende Federung vor Bruch. An das Absorptionssystem schloß sich unter Vermittlung des Vierweghahnes h_2, der dem N_2- bzw. NO-Strom geeignete Wege ermöglichte, die Kugelpipette des Analysators *B*, an den auswechselbare Kolben *K* an-

[3] Vgl. z. B. E. Abel und D. Harasty, l. c.

[4] l. c.

[5] Paraffinöl nimmt zwar im Anfang ziemliche Mengen Stickoxyd auf, sättigt sich aber alsbald daran und gibt dann eine recht brauchbare Sperrflüssigkeit für Stickoxyd; dadurch, daß es außerdem etwa vorhandenes Stickstoffdioxyd rasch absorbiert, dient es auch als erster Reinigungsbehelf für das Gas. Auf diese Weise wurde die lästige und zeitraubende Herstellung ausgekochten Wassers umgangen.

[6] Die Führung des NO-Gasstromes erfolgte zur Vermeidung von Stauungen durchwegs in der Richtung vom engeren zum weiteren Schliffteil.

gesetzt werden konnten, die zur Aufnahme abgemessener Mengen der Lösung in R und zu deren Analyse dienten. Zwischen den beiden Vierweghähnen h_1 und h_2 war auch eine direkte Glasrohrverbindung einschaltbar, die das Füllen der ganzen Apparatur mit NO, des Reaktionsgefäßes R mit Lösung usw. erleichterte.

Dem Aggregat B parallel war mittels eines T-Rohres ein Aspirator in Form einer Mariotteschen Flasche von ca. 15 l Inhalt angeordnet, in dessen Hals ein Helm eingeschliffen war, durch den mittels eines Dreiweghahnes Füllung mit Stickstoff (zur Vertreibung der Luft), bzw. Zuführung des Stickoxyds erfolgte; ein durch den unteren Tubus des Aspirators führender Hahn ließ die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers und hiedurch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes in der ganzen Apparatur bequem regeln; das Wasser war auch hier mit Paraffinöl überschichtet; die Messung des Ausflußwassers geschah volumetrisch.

II. Versuchsdurchführung.

Unbeschadet der speziellen Natur des Flüchtigen mußte Absorptionsflüssigkeit eine solche sein, die „dreiwertigen Stickstoff" bzw. dessen Zerfallsprodukt NO_2 glatt aufzunehmen imstande ist; am geeignetsten hiefür erwies sich konzentrierte Schwefelsäure, mit der — nach Füllen des gesamten Apparates zunächst mit N_2, dann unter dessen Verdrängung mit NO — jeweils die drei Flaschen des Absorptionssystems beschickt wurden (Füllung 100, bzw. 50, bzw. 25 cm^3); Hintereinanderschaltung dreier Gefäße erwies sich im Rahmen der erreichbaren Versuchsgenauigkeit (vgl. später) als hinreichend.

Die Beschickung von R (1 l) geschah bei passender Hahnstellung in NO-Atmosphäre mittels des Trichters t durch Einfließenlassen der auf Thermostatentemperatur vorgewärmten, dosierten Komponenten, wobei in Hinblick auf die Unbeständigkeit der salpetrigen Säure auf geeignete Reihenfolge des Zuflusses zu achten war; Komponenten waren — abgesehen von Wasser, das zum Nachfüllen diente — $KNO_2 + HNO_3$, fallweise unter Hinzufügung von K_2SO_4 oder H_2SO_4, bzw. $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$; Durchmischung besorgte ein kräftiger NO-Strom, der selbstverständlich unter Ausschaltung des Absorptionssystems abgeleitet wurde.

Die Dosierung erfolgte aus bereits genannten Gründen im allgemeinen [7] derart, daß im Reaktionsgefäß Gleichgewichtslage zwischen den Partnern HNO_2, HNO_3 und NO von vornherein angestrebt wurde. Da es für vorliegenden Zweck ersichtlicherweise genügte, sich auch bloß in Nachbarschaft des Gleichgewichtes zu befinden, um die salpetrige Säure vor (allzu schneller) Zer-

[7] Einige Versuche wurden beabsichtigterweise im Ungleichgewichte vorgenommen.

setzung hinlänglich zu schützen, erwies es sich als hinreichend, zunächst in Anlehnung an die von E. Abel und H. Schmid[8] kinetisch ermittelten Daten die Gleichgewichtslage zu schätzen[9] und sie im weiteren Arbeitsverlaufe nach eigenen Erfahrungen zu interpolieren. Auf diese Weise war man sicher, dem Gleichgewichte zumindest benachbart zu sein; behufs seiner möglichst nahen Einstellung wurde in der Regel das System noch 1 bis 2 Tage unter sorgfältigstem Abschluß vor Lufteintritt und unter langsamem Durchleiten von NO bei strenger Temperaturkonstanz sich selbst überlassen, worauf nun erst unter Einschaltung des Absorptionssystems die eigentliche Messung ihren Anfang nahm.

Die verwendeten Reagenzien waren durchwegs Kahlbaumscher oder Merckscher Herkunft reinster Art. Da das Nitrit in der Regel etwas feucht ist, wurde sein Gehalt gesondert ermittelt; sein Reinheitsgrad ergab sich im Durchschnitt zu 98%. Die Salpetersäure mußte salpetrigsäurefrei sein; dies wurde anfangs durch Vakuumdestillation erreicht, späterhin schneller und bequemer mittels 6—8stündigen Durchleitens eines Stickstoffstroms durch reinste, farblose, konzentrierte Salpetersäure; so behandelte Säure zeigt mit Jodkalium und Stärke keine Spur einer Verfärbung. — Als Lösungs- und Verdünnungswasser kam ausschließlich solches zur Verwendung, das aus Glasgefäßen doppelt destilliert war.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Reaktionslösung in *R* geschah in Stickstoffatmosphäre nach der von E. Abel und D. Harasty[10] beschriebenen Weise mittels des Analyseaggregates *B*, u. zw. einerseits an Hand der Bestimmung des Nitrit-Stickstoffes (Titration mit $KMnO_4$, Rücktitration mit Oxalsäure[11]), anderseits an Hand der Bestimmung der Azidität (W. M. Fischer und N. Steinbach[12]).

War eine genügende Menge Stickoxyd durch die Apparatur gegangen, so daß ein angemessener Absorptionsbetrag in *A* bzw. *A'* zu erwarten stand, so wurden alle Hähne geschlossen und behufs Kenntnis des in der Versuchszeit durchgegangenen Gasvolumens die aus dem Aspirator ausgeflossene Wassermenge, die Gastemperatur (= Wassertemperatur) im Aspirator, der Barometerstand und der (geringfügige) Unterdruck des Gases im Aspirator (durch Ermittlung der Flüssigkeitssäule zwischen Ausfluß- und Füllniveau) gemessen und auf diese Weise die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bestimmt.

Zur Gewährleistung des dauernden Vorhandenseins von Gleichgewicht zwischen Flüchtigem (Dampf) und Lösung

[8] E. Abel und H. Schmid, Z. physikal. Chem. *136*, 1928, S. 430.

[9] Die ionalen Konzentrationen mußten zur Erzielung gesicherter Ergebnisse so hoch gehalten werden (vgl. später), daß sie praktisch außerhalb des in der genannten Arbeit behandelten Bereiches fielen.

[10] E. Abel und D. Harasty, l. c.

[11] Vgl. A. Klemenc, Z. anal. Chem. *61*, 1922, S. 448; E. Abel und H. Schmid, Z. physikal. Chem. *132*, 1928, S. 55.

[12] W. M. Fischer und N. Steinbach, Z. anorg. Chem. *78*, 1912, S. 134.

gesetzt werden konnten, die zur Aufnahme abgemessener Mengen der Lösung in R und zu deren Analyse dienten. Zwischen den beiden Vierweghähnen h_1 und h_2 war auch eine direkte Glasrohrverbindung einschaltbar, die das Füllen der ganzen Apparatur mit NO, des Reaktionsgefäßes R mit Lösung usw. erleichterte.

Dem Aggregat B parallel war mittels eines T-Rohres ein Aspirator in Form einer Mariotteschen Flasche von ca. 15 l Inhalt angeordnet, in dessen Hals ein Helm eingeschliffen war, durch den mittels eines Dreiweghahnes Füllung mit Stickstoff (zur Vertreibung der Luft), bzw. Zuführung des Stickoxyds erfolgte; ein durch den unteren Tubus des Aspirators führender Hahn ließ die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers und hiedurch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes in der ganzen Apparatur bequem regeln; das Wasser war auch hier mit Paraffinöl überschichtet; die Messung des Ausflußwassers geschah volumetrisch.

II. Versuchsdurchführung.

Unbeschadet der speziellen Natur des Flüchtigen mußte Absorptionsflüssigkeit eine solche sein, die „dreiwertigen Stickstoff" bzw. dessen Zerfallsprodukt NO_2 glatt aufzunehmen imstande ist; am geeignetsten hiefür erwies sich konzentrierte Schwefelsäure, mit der — nach Füllen des gesamten Apparates zunächst mit N_2, dann unter dessen Verdrängung mit NO — jeweils die drei Flaschen des Absorptionssystems beschickt wurden (Füllung 100, bzw. 50, bzw. 25 cm^3); Hintereinanderschaltung dreier Gefäße erwies sich im Rahmen der erreichbaren Versuchsgenauigkeit (vgl. später) als hinreichend.

Die Beschickung von R (1 l) geschah bei passender Hahnstellung in NO-Atmosphäre mittels des Trichters t durch Einfließenlassen der auf Thermostatentemperatur vorgewärmten, dosierten Komponenten, wobei in Hinblick auf die Unbeständigkeit der salpetrigen Säure auf geeignete Reihenfolge des Zuflusses zu achten war; Komponenten waren — abgesehen von Wasser, das zum Nachfüllen diente — $KNO_2 + HNO_3$, fallweise unter Hinzufügung von K_2SO_4 oder H_2SO_4, bzw. $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$; Durchmischung besorgte ein kräftiger NO-Strom, der selbstverständlich unter Ausschaltung des Absorptionssystems abgeleitet wurde.

Die Dosierung erfolgte aus bereits genannten Gründen im allgemeinen [7] derart, daß im Reaktionsgefäß Gleichgewichtslage zwischen den Partnern HNO_2, HNO_3 und NO von vornherein angestrebt wurde. Da es für vorliegenden Zweck ersichtlicherweise genügte, sich auch bloß in Nachbarschaft des Gleichgewichtes zu befinden, um die salpetrige Säure vor (allzu schneller) Zer-

[7] Einige Versuche wurden beabsichtigterweise im Ungleichgewichte vorgenommen.

setzung hinlänglich zu schützen, erwies es sich als hinreichend, zunächst in Anlehnung an die von E. Abel und H. Schmid[8] kinetisch ermittelten Daten die Gleichgewichtslage zu schätzen[9] und sie im weiteren Arbeitsverlaufe nach eigenen Erfahrungen zu interpolieren. Auf diese Weise war man sicher, dem Gleichgewichte zumindest benachbart zu sein; behufs seiner möglichst nahen Einstellung wurde in der Regel das System noch 1 bis 2 Tage unter sorgfältigstem Abschluß vor Lufteintritt und unter langsamem Durchleiten von NO bei strenger Temperaturkonstanz sich selbst überlassen, worauf nun erst unter Einschaltung des Absorptionssystems die eigentliche Messung ihren Anfang nahm.

Die verwendeten Reagenzien waren durchwegs Kahlbaumscher oder Merckscher Herkunft reinster Art. Da das Nitrit in der Regel etwas feucht ist, wurde sein Gehalt gesondert ermittelt; sein Reinheitsgrad ergab sich im Durchschnitt zu 98%. Die Salpetersäure mußte salpetrigsäurefrei sein; dies wurde anfangs durch Vakuumdestillation erreicht, späterhin schneller und bequemer mittels 6—8stündigen Durchleitens eines Stickstoffstroms durch reinste, farblose, konzentrierte Salpetersäure; so behandelte Säure zeigt mit Jodkalium und Stärke keine Spur einer Verfärbung. — Als Lösungs- und Verdünnungswasser kam ausschließlich solches zur Verwendung, das aus Glasgefäßen doppelt destilliert war.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Reaktionslösung in *R* geschah in Stickstoffatmosphäre nach der von E. Abel und D. Harasty[10] beschriebenen Weise mittels des Analyseaggregates *B*, u. zw. einerseits an Hand der Bestimmung des Nitrit-Stickstoffes (Titration mit $KMnO_4$, Rücktitration mit Oxalsäure[11]), anderseits an Hand der Bestimmung der Azidität (W. M. Fischer und N. Steinbach[12]).

War eine genügende Menge Stickoxyd durch die Apparatur gegangen, so daß ein angemessener Absorptionsbetrag in *A* bzw. *A'* zu erwarten stand, so wurden alle Hähne geschlossen und behufs Kenntnis des in der Versuchszeit durchgegangenen Gasvolumens die aus dem Aspirator ausgeflossene Wassermenge, die Gastemperatur (= Wassertemperatur) im Aspirator, der Barometerstand und der (geringfügige) Unterdruck des Gases im Aspirator (durch Ermittlung der Flüssigkeitssäule zwischen Ausfluß- und Füllniveau) gemessen und auf diese Weise die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bestimmt.

Zur Gewährleistung des dauernden Vorhandenseins von Gleichgewicht zwischen Flüchtigem (Dampf) und Lösung

[8] E. Abel und H. Schmid, Z. physikal. Chem. *136*, 1928, S. 430.

[9] Die ionalen Konzentrationen mußten zur Erzielung gesicherter Ergebnisse so hoch gehalten werden (vgl. später), daß sie praktisch außerhalb des in der genannten Arbeit behandelten Bereiches fielen.

[10] E. Abel und D. Harasty, l. c.

[11] Vgl. A. Klemenc, Z. anal. Chem. *61*, 1922, S. 448; E. Abel und H. Schmid, Z. physikal. Chem. *132*, 1928, S. 55.

[12] W. M. Fischer und N. Steinbach, Z. anorg. Chem. *78*, 1912, S. 134.

mußte die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb solcher Grenzen gehalten werden, daß eine weitere Verlangsamung derselben in bezug auf den Absorptionsbetrag wirkungslos blieb; dies war bei Geschwindigkeiten unterhalb 5 *l* pro Stunde erfahrungsgemäß durchaus der Fall; bei niedrigerer Strömungsgeschwindigkeit war man daher sicher, den Gasstrom hinsichtlich der zu messenden Komponente gesättigt zu haben; demzufolge wurde in der Regel von zwei Parallelversuchen der eine mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 *l*, der andere von 3 *l* pro Stunde durchgeführt. — NO-Drucke unterhalb 1 Atm. wurden durch entsprechende Zumischung von Stickstoff erzeugt; der Partialdruck an NO ergab sich aus Analyse des Gasgemisches.

Nach Versuchsende wurde durch das betreffende Absorptionsaggregat N_2 durchgeleitet, u. zw. so lange, bis jede Spur NO nicht nur aus der Atmosphäre (was schnell der Fall ist), sondern auch aus der Absorptionsflüssigkeit vertrieben ist; aus der unerwarteten Langsamkeit, mit welcher letzteres erreichbar ist, ergaben sich anfangs Fehlergebnisse; NO wird von konz. H_2SO_4 äußerst hartnäckig zurückgehalten [13], und man muß durch viele (mindestens 10) Stunden N_2 durchströmen lassen, um des Ausschlusses jeder Fehlerquelle von dieser Seite her sicher zu sein [14].

Welcher Natur auch der Verflüchtigungsverlust sein mochte, das Absorbat mußte wohl als Nitrosylschwefelsäure vorliegen, denn auch eventuell anwesendes NO_2, als Zerfallsprodukt von N_2O_3, wird in Gegenwart des NO-Stromes von Schwefelsäure in Form von dreiwertigem Stickstoff absorbiert. Die Bestimmung dieses letzteren erfolgte demgemäß durch Titration der Absorptionsschwefelsäure durch $KMnO_4$; unter die drei Absorptionsflaschen verteilte sich der Stickstoff im allgemeinen derart, daß in der ersten Flasche etwa 90%, in der zweiten etwa 10%, in der dritten etwa 1—2% absorbiert wurden, was in letzterer etwa einen Gesamtgehalt von 0·5—1 *mg* N_2O_3 entspricht, ein Betrag, der bereits innerhalb der Fehlergrenzen zu liegen kommt; gleichzeitig erkennt man, daß die Hintereinanderschaltung dreier Absorptionsgefäße notwendig, aber auch hinreichend war. Der unvermeidlichen Gegenwart geringfügiger organischer Substanzen, die einen Verbrauch an Permanganat bedingt, wurde durch Blindversuche und Anbringung einer entsprechenden Korrektur Rechnung getragen.

Kontrolle der Permanganattitration durch Nitrometerbestimmung ergab praktische Übereinstimmung [15] und bewies gleichzeitig, daß, wie ja vorauszusehen, NO_2, das sich nach be-

---

[13] Nach G. Lunge (Ber. D. ch. G. *10*, 1877, S. 1075) beträgt die Löslichkeit von NO in Schwefelsäure 46·9 *mg* pro Liter.

[14] Wir überzeugten uns von der tatsächlichen Beseitigung dieser Fehlerquelle dadurch, daß ein weiteres stundenlanges Durchleiten die Titrationsergebnisse in keiner Weise mehr zu ändern vermochte.

[15] Z. B. 95·75 *mg* N_2O_3 gegenüber 93·36 *mg* im Nitrometer; die Analyse mittels $KMnO_4$ ist der mittels des Nitrometers bei weitem vorzuziehen, weil letztere durch die Fehlerquelle der erheblichen Volumumrechnung und der der Löslichkeit von NO in der Nitrometerschwefelsäure zuzuordnenden Korrektur belastet ist.

kannter Sachlage zur Hälfte der Erfassung durch $KMnO_4$ hätte entziehen müssen, als solches bei der Absorption nicht in Betracht kam[16]. Gelegentlicher Ersatz der Schwefelsäure in der dritten Absorptionsflasche durch KOH (4 n.) ließ daselbst geringfügige Absorption von HNO_3-Dampf erkennen, größenordnungsgemäß zu einem Betrage, der dem Dampfdruck der Salpetersäure durchaus zugeordnet werden konnte. — Gelegentliche Bestimmungen des Gesamt- bzw. Nitratstickstoffes (nach Entfernung des Nitrit-N) nach der Nitrometermethode oder nach Dewarda vervollständigten das Analysenbild.

Blindversuche wurden auch zur Kontrolle der gesamten Apparatur in der Weise angestellt, daß unter sonst unveränderten Verhältnissen der Reaktionskolben *R* lediglich mit ausgekochtem Wasser beschickt wurde; der Gesamtverbrauch an Permanganat belief sich dann regelmäßig auf weniger als 1 *mg*, gerechnet als N_2O_3, ein Beweis für die geeignete Funktion der gesamten Anordnung. — Bei Abschätzung aller Fehlermöglichkeiten kann die Genauigkeit der Einzelmessungen auf 5—10% veranschlagt werden, was mit Rücksicht auf die erhebliche Komplizierheit der Apparatur und auf die Schwierigkeit der vielfachen, Übung und Geschicklichkeit erforderlichen Maßnahmen wohl als eine recht entsprechende angesehen werden darf.

Zur näheren Veranschaulichung des Versuchsganges sei eines der Experimente ausführlich wiedergegeben.

Versuch Nr. 87 (88). ($p_{NO} = 1$ Atm.)

		(HNO_2)[17]	(HNO_3)	(KNO_3)	j[18]
Ursprüngliche Gehalte:		0·0800	0·0851	0·6149	1·40
Versuchsbeginn 14. März 17^h					
Messungsbeginn 16. März 11^h $10'$					
Messungsende 16. März 14^h $30'$					
Messungsdauer 3·33 Stunden.					
	12^h $05'$	0·0798			
	13^h $47'$	0·0799			
	16^h $21'$[19]	0·0799			
$[HNO_2]$	Mittel .	0·0799			
	12^h $53'$		0·0844		
	15^h $31'$[19]		0·0845		
$[H^+]$	Mittel .		0·0845		
	ber.[20] .		0·0851		
$[NO_3']$				0·6994	

[16] Vgl. später.

[17] Rundgeklammerte Symbole bedeuten den analytischen, eckig geklammerte den tatsächlichen Gehalt in Molen (*g*-Formelgewichten) pro Liter.

[18] j = ionale Konzentration = $\Sigma c_i z_i^2$.

[19] Versuch Nr. 87 wurde unmittelbar nach seiner Beendigung unter Benützung des zweiten Absorptionsaggregates fortgesetzt (Nr. 88).

[20] Berechnet aus den ursprünglichen Gehalten und der Veränderung von (HNO_2) gemäß der Stöchiometrie der Reaktion (1).

$$_cK_1 = \frac{[H^\cdot]\,[NO_3']\,p^2_{NO}}{[HNO_2]^3} \overset{21}{\sim} \frac{0{\cdot}0845\,.\,0{\cdot}6994.1^2}{(0{\cdot}0799)^3} = 115.$$

Volumen hindurchgeströmtes NO innerhalb der Versuchsdauer:

6·681 *L* (19°, 757·9—24·9 = 733·0 *mm* Hg)

entsprechend

6·576 *L* (25°, 760 *mm* Hg[22])

Strömungsgeschwindigkeit *v*: $\frac{6{\cdot}576}{3{\cdot}33} \doteq 2$ *L* pro Stunde.

Absorptionsaggregat:

		$KMnO_4$ 0·01091 *n*		H_2SO_4	N_2O_3
Flasche I	(100 *cm*³ H_2SO_4)	25·00 *cm*³		22·45 *cm*³	
				22·50 *cm*³	
				22·51 *cm*³	
	Korrektur[23]	0·21 *cm*³		22·47 *cm*³	
		24·79 *cm*³	Mittel	22·47 *cm*³	
			entsprechend		22·88 *mg*;
Flasche II	(50 *cm*³ H_2SO_4)	5·00 *cm*³		14·71 *cm*³	
	Korrektur	0·14 *cm*³		14·85 *cm*³	
		4·86 *cm*³	Mittel	14·78 *cm*³	
			entsprechend		3·42 *mg*;
Flasche III	(25 *cm*³ H_2SO_4)	2·00 *cm*³		8·90 *cm*³	
	Korrektur	0·08 *cm*³		8·80 *cm*³	
		1·92 *cm*³	Mittel	8·85 *cm*³	
			entsprechend		1·12 *mg*
				zusammen	27·42 *mg*.

Konzentration *n*, *g*-Atome N pro *L* Dampf (25°):

$$n = \frac{27{\cdot}42\,.\,10^{-3}\,.\,2}{76{\cdot}02\,.\,6{\cdot}576} = 1\cdot097\,.\,10^{-4}.$$

III. Versuchsergebnisse.

Nachfolgende Tabellen (Nr. 1—9), geordnet nach steigender ionaler Konzentration[24] (Kol. 10), enthalten in Kol. 2 und 3 (in runden Zahlen) den Partialdruck p_{NO}, unter dem Stickoxyd durchströmen gelassen wurde, und die Strömungsgeschwindigkeit *v*. Kol. 4, 6, 7, 8, 9 geben die analytischen Gehalte (Index 0), wie sie der Beschickung des Reaktionsgefäßes entsprachen; sie stimmen — abgesehen von den Versuchen mit SO_4''-Zusatz —

[21] Da nicht die Erzielung exakter Gleichgewichtslage, vielmehr bloß hinlängliche Stabilität der salpetrigen Säure auf dem Wege der Schaffung annähernder Gleichgewichtsbedingungen angestrebt wurde, können die so erhaltenen $_cK_1$-Werte naturgemäß nicht mehr beanspruchen, als informativen Charakters zu sein (vgl. S. 868)

[22] Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß *R* wurde einheitlich zu 760 *mm Hg* angenommen, was nicht nur im Hinblick auf die Genauigkeitsgrenzen angängig ist, sondern auch den tatsächlichen Verhältnissen nahe entsprochen haben mochte.

[23] Siehe S. 860.

[24] Berechnet aus den experimentell ermittelten Gehalten unter Voraussetzung vollständiger Dissoziation. Bei der geringfügigen Rolle, die die ionale Konzentration im vorliegenden Falle spielt, ist dieser Vorgang statthaft.

Tabelle 1.

Tabelle 1.

$j = 0{\cdot}4$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	cK_1	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} \cdot 10^3$	$p_{HNO_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} \cdot 10^2\right)_M$[25]
112	1	3	0·150	0·1276	0·050	0·150	0·200	—	0·40	—[26]	1·89	1·48	4·62	
113	1	3	0·150	0·1165	0·050	0·150	0·200	—	0·40	—	1·78	1·54	4·39	
105	1	3	0·079	0·0886	0·121	0·079	0·200	—	0·45	47	1·29	1·50	3·16	
103	1	3	0·079	0·0830	0·121	0·079	0·200	—	0·41	45	1·30	1·57	3·19	
102	1	2·5	0·079	0·0744	0·121	0·079	0·200	—	0·41	62	1·16	1·56	2·84	3·85
107	1	3	0·025	0·0376	0·0036	0·196	0·200	—	0·40	—	0·71	(1·90)	1·75	
106	1	2·5	0·025	0·0334	0·0036	0·196	0·200	—	0·40	—	0·77	(2·31)	1·89	
109	0·17	2·5	0·028	0·0363	0·172	0·028	0·200	—	0·40	—[27]	0·63	1·73	1·54	
108	0·17	2·5	0·028	0·0327	0·172	0·028	0·200	—	0·40	—	0·57	1·75	1·41	
										Mittel 51		Mittel 1·57		

Tabelle 2.

$j = 1{\cdot}3$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	cK_1	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} \cdot 10^3$	$p_{HNO_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} \cdot 10^2\right)_M$
12	1	1	0·200[28]	0·1785	0·635	—	0·635	—	1·32	—	2·15	1·21	5·28	
13	1	1	0·200	0·1696	0·635	—	0·635	—	1·29	—	2·41	1·42	5·90	3·38
11	1	3	0·200	0·1660	0·635	—	0·635	—	1·31	—	2·48	1·49	6·08	
14	1	1	0·200	0·1600	0·635	—	0·635	—	1·30	102	2·25	1·41	5·52	
												Mittel 1·38		

[25] M = Mittel.

[26] Versuch wurde im Ungleichgewicht durchgeführt.

[27] Berechnung zu ungenau.

[28] Hergestellt aus $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$.

Tabelle 3.
$j = 1{\cdot}4$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H\cdot)_0$	$(K\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	cK_1	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]}.10^3$	$p_{HNO_2}.10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]}.10^2\right)_M$
92	1	3	0·400	0·2968	0·300	0·400	0·700	—	1·49	—[29]	4·55	1·53	11·13	
93	1	3	0·250	0·2243	0·450	0·250	0·700	—	1·42	—	2·94	1·31	7·21	
94	1	3	0·250	0·2165	0·450	0·250	0·700	—	1·42	—[29]	3·14	1·45	7·67	
89	1	2	0·161[30]	0·1653	0·700	—	0·700	—	1·40	108	2·10	1·27	5·15	
90	1	3	0·161	0·1653	0·700	—	0·700	—	1·40	—	2·16	1·31	5·27	
78	1	3	0·146	0·1522	0·554	0·146	0·700	—	1·41	112	2·02	1·33	4·95	
80	1	3	0·146	0·1491	0·554	0·146	0·700	—	1·39	115	1·94	1·30	4·50	
81	1	2	0·146	0·1488	0·554	0·146	0·700	—	1·39	116	2·06	1·39	5·06	
68	1	2	0·100	0·1141	0·260	0·460	0·700	—	1·44	125	1·47	1·29	3·60	
69	1	3	0·100	0·1136	0·260	0·460	0·700	—	1·43	126	1·49	1·31	3·66	3·36
75	1	2	0·100[30]	0·1090	0·570	—	0·300	0·135	1·42	137	1·57	1·44	3·85	
74	1	3	0·100	0·1070	0·570	—	0·300	0·135	1·45	155	1·53	1·43	3·74	
72	1	2·5	0·100	0·1061	0·490	0·100	0·360	0·115	1·32	118	1·31	1·24	3·21	
73	1	3	0·100	0·1061	0·490	0·100	0·360	0·115	1·32	—	1·53	1·44	3·75	
66	1	2	0·100	0·1059	0·260	0·460	0·700	—	1·45	162	1·51	1·43	3·70	
70	1	3	0·100	0·1030	0·490	0·100	0·360	0·115	1·40	156	1·48	1·47	3·62	
71	1	2	0·100	0·1030	0·490	0·100	0·360	0·115	1·40	—	1·61	1·56	3·95	
87	1	2	0·080	0·0799	0·085	0·615	0·700	—	1·40	116	1·10	1·36	2·68	
88	1	3	0·080	0·0799	0·085	0·615	0·700	—	1·40	—	1·11	1·39	2·72	
97	0·28	2	0·068	0·0680	0·632	0·680	0·700	—	1·42	112	0·90	1·32	2·21	
98	0·28	3	0·068	0·0680	0·632	0·680	0·700	—	1·42	—	0·84	1·24	2·05	
99	0·17	3	0·030	0·0339	0·143	0·557	0·700	—	1·41	(80)	0·48	1·41	1·18	
100	0·16	3	0·030	0·0297	0·159	0·541	0·700	—	1·40	114	0·38	1·28	0·93	
									Mittel	126		Mittel 1·37		

[29] Versuch wurde im Ungleichgewicht durchgeführt.
[30] Aus $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$.

Tabelle 4.

[29] Versuch wurde im Ungleichgewicht durchgeführt.
[30] Aus $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$.

Tabelle 4.

$j = 1 \cdot 9$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	$_cK_1$	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} . 10^3$	$p_{HNO_2} . 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} . 10^2\right)_M$
7	1	3	0·200	0·1511	0·650	0·200	0·650	0·100	1·94	—	2·06	1·37	5·06	
8	1	3	0·200	0·1463	0·650	0·200	0·650	0·100	1·94	—	1·73	1·18	4·24	
6	1	3	0·200	0·1433	0·650	0·200	0·650	0·100	1·94	152	1·75	1·22	4·30	0·0305
20	1	3	0·200	0·1418	0·635	0·200	0·635	0·100	1·81	—	1·79	1·26	4·40	
19	1	3	0·200	0·1411	0·635	0·200	0·635	0·100	1·81	132	1·78	1·25	4·38	
5	1	3	0·200	0·1402	0·650	0·200	0·650	0·100	1·94	161	1·65	1·17	4·04	
										Mittel 148		Mittel 1·24		

Tabelle 5.

$j = 2 \cdot 5$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	$_cK_1$	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} . 10^3$	$p_{HNO_2} . 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} . 10^2\right)_M$
124	1	3	0·300	0·2674	0·950	0·300	1·250	—	2·50	—	3·75	1·41	9·21	
126	1	3·5	0·300	0·2123	0·950	0·300	1·250	—	2·50	—[31]	3·46	1·63	8·48	
120	1	3	0·200	0·2120	0·1050	0·200	1·250	—	2·51	139	3·34	1·57	8·18	
121	1	2	0·200	0·2120	0·1050	0·200	1·250	—	2·51	—	3·32	1·56	8·15	
129	1	3	0·200	0·1709	0·894	0·200	0·894	0·100	2·43	168	2·85	1·67	7·00	0·0378
130	1	3·5	0·200	0·1709	0·894	0·200	0·894	0·100	2·43	—	2·87	1·67	7·02	
122	1	2	0·100	0·0972	0·1145	1·136	1·250	—	2·51	160	1·61	1·71	4·08	
123	1	3	0·100	0·0972	0·1145	1·136	1·250	—	2·51	—	1·69	1·74	4·14	
61	0·062	2	0·040	0·0399	1·165	0·040	1·165	0·020	2·47	(85)	0·47	1·21	1·16	
62	0·062	3	0·040	0·0399	1·165	0·040	1·165	0·020	2·47	—	0·49	1·24	1·20	
										Mittel 156		Mittel 1·54		

[31] Versuche wurden im Ungleichgewicht durchgeführt.

Tabelle 6.
$j = 2 \cdot 9$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	${}_cK_1$	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} \cdot 10^3$	$p_{HNO_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} \cdot 10^2\right)_M$
51	0·245	2	0·100	0·0905	1·278	0·100	1·278	0·050	2·8	—	1·49	1·65	3·68	
52	0·245	3	0·100	0·0905	1·278	0·100	1·278	0·050	2·8	—	1·59	1·75	3·90	
54	0·245	0·75	0·100	0·0872	1·278	0·100	1·278	0·050	2·8	130	1·44	1·65	3·52	
63	0·153	2	0·070	0·0693	1·405	0·070	1·405	0·035	2·96	133	0·86	1·23	2·10	0·0351
64	0·156	5	0·070	0·0725	1·405	0·070	1·405	0·035	2·94	120	0·82	1·14	2·02	
65	0·156	8	0·070	0·0720	1·405	0·070	1·405	0·035	2 94	120	0·88	1·22	2·16	
									Mittel	126		1·44		

Tabelle 7.
$j = 4 \cdot 8$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	${}_cK_1$	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} \cdot 10^3$	$p_{HNO_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} \cdot 10^2\right)_M$
27	1	3	0·150	0·1221	0·370	1·750	1·600	0·260	4·83	(360)	1·88	1·54	4·60	
28	1	3	0·150	0·1221	0·370	1·750	1·600	0·260	4.83	—	1·72	1·41	4·22	0·0362
											Mittel	1·48		

Tabelle 8.

Mittel 1·48

Tabelle 8.

$j = 5{\cdot}0$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	${}_cK_1$	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} . 10^3$	$p_{HNO_2} . 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} . 10^2\right)_M$
131	1	2	0·281	0·3112	2·211	0·281	2·492	—	5·08	190	5·78	1·85	14·17	
132	1	3	0·281	0·3112	2·211	0·281	2·492	—	5·08	—	5·84	1·88	14·32	
35	1	2	0·300	0·2841	2·153	0·300	2·153	0·150	5·17	199	5·65	1·99	13·84	
36	1	3	0·300	0·2841	2·153	0·300	2·153	0·150	5·17	—	5·89	2·07	14·44	
37	1	2	0·300	0·2834	2·153	0·300	2·153	0·150	5·12	—	5·75	2·02	14·84	0·0474
133	1	2	0·200	0·1863	0·640	1·860	2·500	—	5·07	264	3·43	1·84	8·44	
134	1	3	0·200	0·1863	0·640	1·860	2·500	—	5·07	—	3·67	1·97	8·99	
135	1	3	0·100	0·0929	0·100	2·400	2·500	—	5·01	(320)	1·68	1·82	4·13	
136	1	4	0·100	0·0929	0·100	2·400	2·500	—	5·01	—	1·82	1·96	4·46	
									Mittel	218	Mittel	1·92		

Tabelle 9.

$j = 7{\cdot}0$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{L/1^h}$	$(HNO_2)_0$	$[HNO_2]$	$(H^\cdot)_0$	$(K^\cdot)_0$	$(NO_3')_0$	$(SO_4'')_0$	j	${}_cK_1$	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} . 10^3$	$p_{HNO_2} . 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} . 10^2\right)_M$
23	1	3	0·150	0·1280	2·050	0·430	0·280	1·100	7·18	310	2·19	1·71	5·38	
24	1	3	0·150	0·1280	2·050	0·430	0·280	1·100	7·18	—	2·03	1·58	4·98	
25	1	3	0·150	0·1235	2·050	0·430	0·280	1·100	7·00	350	2·01	1·63	4·94	0·0397
26	1	3	0·150	0·1235	2·050	0·430	0·280	1·100	7·00	—	1·96	1·58	4·80	
									Mittel	330	Mittel	1·62		

mit den tatsächlichen praktisch überein. Kol. 5 gibt den Gehalt an salpetriger Säure, wie er sich jeweils während der Meßdauer im Mittel ergab; hiebei zeigten die Einzelwerte in Hinblick auf den Umstand, daß der eigentlichen Meßdauer die lange, für möglichste Annäherung an das Gleichgewicht sorgende Vorperiode vorausging, untereinander hinreichende Übereinstimmung; dieser letzteren Konzentration [HNO_2] sind die Absorptionsdaten zugeordnet.

In Kol. 11 ist die (auf Konzentrationen bezogene) Gleichgewichtskonstante ${}_cK_1$ der Reaktion (1) verzeichnet, wobei für jene Versuchsgruppen, die monotonen (also von zufälligen Versuchsunebenheiten nicht entstellten) Gang aufwiesen, die bezügliche Berechnung aus naheliegenden Gründen nur für den zeitlich spätesten Versuch erfolgte. Daß es sich hiebei bloß um eine ungefähre, mehr den relativen Verlauf als den Absolutbetrag kennzeichnende Angabe handeln kann, wurde bereits hervorgehoben.

Die der betreffenden HNO_2-Konzentration zugeordnete Sättigungskonzentration an „Flüchtigem", berechnet nach S. 862, gibt Kol. 12 wieder, u. zw. ausgedrückt in g-Atomen Stickstoff (n) pro Liter Dampfraum.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

An Hand der Sättigungskonzentrationen n lassen sich die Befunde in, wie es scheint, einwandfreier Weise diskutieren. Das Verhältnis zwischen n und der ersten Potenz der HNO_2-Konzentration ergibt sich als ausgeprägt konstant[32]. Sieht man zunächst von dem geringfügigen Gang mit dem ionalen Gehalte, von dem noch die Rede sein wird, ab, so liegt Konstanz dieses Verhältnisses nicht nur innerhalb der einzelnen Tabellen (gleiche ionale Konzentration) vor, wobei [HNO_2] im Verhältnis von 1 : 10 variiert er-

[32] Bei sehr verdünnten HNO_2-Lösungen ($(HNO_2) <$ ca. $0{\cdot}05\,n$) und höherem NO-Druck ($p_{NO} = 1$ Atm.) geht, wie sich unter verschiedenen Bedingungen zeigte, diese Konstanz einigermaßen verloren, ohne daß wir durchsichtige Gründe hiefür anzugeben wüßten (man vergleiche z. B. die eingeklammerten Werte in Tab. 1); daß es sich hiebei aber lediglich um unter diesen Verhältnissen offenbar merklich in Erscheinung tretende Nebenvorgänge handelt, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß unter sonst unveränderten Bedingungen, aber bei vermindertem NO-Druck diese Unregelmäßigkeit zur Gänze verschwindet und die normalen Werte erhalten werden, man sehe auch diesbezüglich Tab. 1, sowie etwa nachfolgende zwei, sich unmittelbar einander anschließende Versuche an der gleichen Reaktionslösung:

Nr.	p_{NO} Atm.	[HNO_2]	$n.10^4$	$\frac{n}{[HNO_2]} \cdot 10^3$
100 (Tab. 3)	0·16	0·0297	0·38	1·28
101	1	0·0345	0·93	2·7

Zur Erzielung durchsichtiger und zuverlässiger Messungen empfiehlt es sich daher in der HNO_2-Konzentration nicht unter etwa $0{\cdot}04\,n$ hinabzugehen. — Nach obenhin begrenzt sich der HNO_2-Gehalt durch das schon an der Farbe kenntliche Auftreten von N_2O_3 in sehr konzentrierten Salpetrigsäurelösungen.

scheint, vielmehr ist praktische Konstanz auch innerhalb des ganzen Versuchsumfanges unverkennbar; man vergleiche Tabelle 10 (S. 872), Kol. 6, woselbst als Durchschnittswert

$$\frac{n}{[HNO_2]} = 0{\cdot}00144 \qquad (25^0\,C)$$

folgt. Dies aber bedeutet, daß der Verflüchtigungsverlust HNO_2-Dampf ist, nicht aber N_2O_3, in welch letzterem Falle die Beziehung zwischen n und $[HNO_2]$ bei konstantem NO-Druck

$$\frac{n}{[HNO_2]^2} = \text{konst.}$$

lauten müßte; denn da gemäß der Dissoziation

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

$$(N_2O_3) = \frac{n}{2} = [N_2O_3] + [NO_2]\,^{33},$$

wo

$$\frac{[N_2O_3]}{[NO_2]} = {}_c\Gamma\,[NO] = {}_c\Gamma^*$$

[${}_c\Gamma$ ist die Gleichgewichtskonstante (bezogen auf Konzentrationen) der N_2O_3-Bildung aus Stickstoff-Oxyd und -Dioxyd [34]], so müßte, wie man leicht übersieht, gemäß Reaktionsgleichung (2) n proportional sein dem Quadrate von $[HNO_2]$, falls der Dampf aus N_2O_3 bestände, was aber durchaus nicht der Fall ist. Somit ist es Salpetrigsäuredampf und nicht Salpetrigsäure-Anhydrid, dem die Verflüchtigung zuzuschreiben ist, und vorliegende Arbeit mißt den Druck des Dampfes HNO_2 über wässerigen HNO_2-Lösungen.

Zu der gleichen Schlußfolgerung gelangt man an Hand der Ergebnisse mit wechselndem NO-Druck bei konstantem HNO_2-Gehalt. Wäre N_2O_3 die im Dampf vorherrschende Molekülgattung, so müßte in diesem Falle n, bzw. ceteris paribus die Menge des Absorbats, stark abhängig von p_{NO} sein, da dann

$$\frac{n}{2} = [N_2O_3] + [NO_2] = \text{prop.}\, p_{N_2O_3}\left(1 + \frac{1}{\Gamma p_{NO}}\right) = \text{prop.}^*\left(1 + \frac{1}{\Gamma p_{NO}}\right).$$

Nun ist für 25° nach den Untersuchungen von E. Abel und J. Proisl [35]

$$\Gamma = \frac{p_{N_2O_3}}{p_{NO}\,p_{NO_2}} = 0{\cdot}7,$$

so daß bei einer Variation des NO-Partialdruckes von 1 Atm. auf 0·25, bzw. 0·16, bzw. 0·06 Atm., wie dies bei unseren Versuchen

---

[33] Bei den niedrigen Partialdrucken, um die es sich hier handelt, müßte wesentlich NO_2 vorherrschen, während N_2O_4 stark zurückträte.

[34] E. Abel und J. Proisl, Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin, 1929; Z. Elektrochem. 1929.

[35] l. c.

der Fall war, die Konzentrationen n der sich verflüchtigenden Molekülgattung im Verhältnisse

$$2{\cdot}4 : 6{\cdot}9 : 10{\cdot}0 : 25{\cdot}0 \doteq 1 : 3 : 4 : 10$$

ansteigen müßten; demgegenüber ist, wie die Tabellen zeigen, überhaupt kein sicherzustellender Druckeinfluß vorhanden [36], der denkbar schärfste Beweis für das — im Bereiche unserer Versuche — praktische Nichtvorliegen von Salpetrigsäure-Anhydrid im Dampf über wässeriger Salpetrigsäure.

Auch noch eine andere Überlegung geht in gleichem Sinne: Bestände der Dampf stöchiometrisch aus N_2O_3 (also aus $N_2O_3 + NO + NO_2$), so ließe sich — bei vorgelegter NO-Atmosphäre (p_{NO}) — der Dampfdruck

$$p_{(N_2O_3)} = p_{N_2O_3}\left(1 + \frac{1}{\Gamma p_{NO}}\right)$$

durch Kombination der Gleichgewichte

$${}_cK'_1 = {}_cK_1\, p_{H_2O}$$

der Reaktion (1),

$$K_3 = \frac{p^2_{HNO_3}\, p_{NO}}{p^3_{NO_2}\, p_{H_2O}}$$

der Reaktion

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO \qquad (3)$$

und

$${}_cK_4 = \frac{[H^\cdot]\ [NO_3']}{p_{HNO_3}},$$

berechnen, da

$${}_cK_2 = \frac{p_{N_2O_3}}{[HNO_2]^2} = \Gamma \sqrt[3]{\frac{{}_cK'^2_1}{K_3 \cdot {}_cK^2_4}}\ \frac{1}{p_{H_2O}}.$$

Nun ist, exemplifiziert etwa für eine ionale Konzentration 1·4 (vgl. weiter unten),

$${}_cK_1' \doteq 10^2.0{\cdot}03 \doteq 3$$

$$K_3 \doteq 5.10^{-3}\ [37]$$

$${}_cK_4 \doteq 2.10^{6}\ [38]$$

und sonach

$${}_cK_2 \doteq 1{\cdot}7.10^{-2},$$

woraus sich der Dampfdruck für z. B. $[HNO_2] = 0{\cdot}1$ ($p_{NO} = 1$ Atm.) zu

$$p_{(N_2O_3)} = 1{\cdot}7.10^{-4}\left(1 + \frac{1}{0{\cdot}7}\right) \doteq 4.10^{-4}\ \text{Atm.}$$

---

[36] Wo unvermeidliche Versuchsungenauigkeiten allenfalls im Sinne eines solchen diskutiert werden könnten, läge er sogar in entgegengesetzter Richtung.

[37] C. L. Burdick und E. S. Freed, Journ. Amer. Chem. Soc. *43*, 1921, S. 518. Obiger Betrag dürfte nicht unwesentlich zu niedrig bemessen sein; eine Erhöhung läge im Sinne obiger Betrachtungen.

[38] Dieser Wert ergibt sich bei kritischer Diskussion der vorliegenden Salpetersäure-Dampfdrucke; vgl. auch G. N. Lewis und M. Randall, „Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen", übersetzt von O. Redlich, J. Springer, 1927, S. 526.

ergeben würde, was um ein Vielfaches kleiner ist als er tatsächlich gefunden wurde ($p_{HNO_2} \doteq 4.10^{-3}$ Atm.). Man wird daher auch schon aus dieser Diskrepanz schließen können, daß der Dampf über HNO_2 nicht N_2O_3 ist.

In der 14. Kolonne der vorhergehenden Tabellen findet sich der Dampfdruck p_{HNO_2} $(= nRT)$ verzeichnet, in der darauffolgenden dessen Verhältnis zu $[HNO_2]$, das sich, abgesehen von der geringfügigen Beeinflussung durch die ionale Konzentration, im Durchschnitt zu

$$\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} = {}_ck_{\text{Durchschn.}} = 0{\cdot}0352 \text{ (siehe Tab. 10)} \qquad (25^\circ \text{ C})$$

ergibt. — Für die Versuchsreihe Tabelle 3 (S. 864) $(j = 1{\cdot}4)$, deren Daten deshalb als die zuverlässigsten gelten können, weil sie unter Verwertung der vielfach vorausgegangenen experimentellen Erfahrungen bei besonders exakter Versuchsführung erhalten worden sind, gibt Fig. 2 die graphische Darstellung.

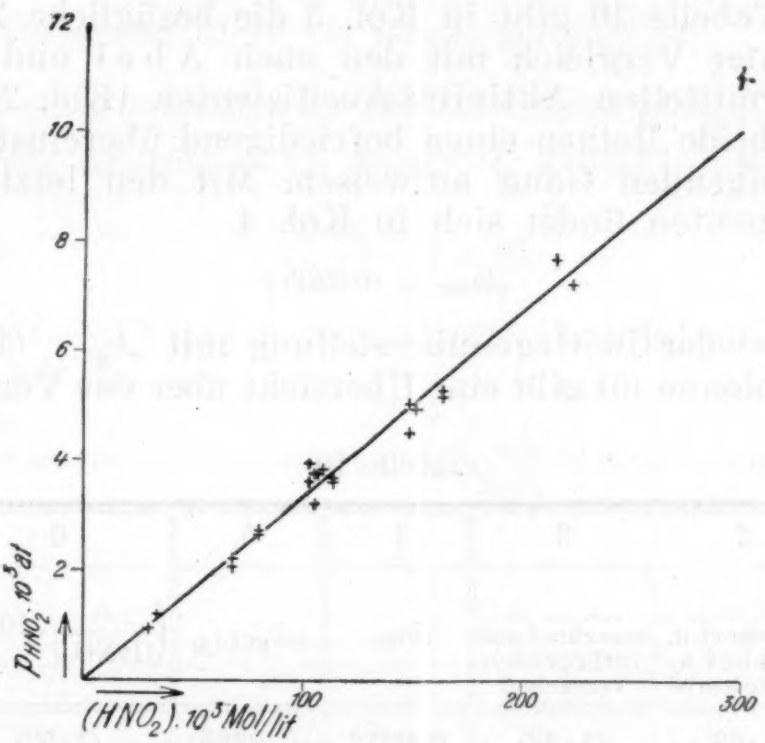


Fig. 2.

Was die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der ionalen Konzentration betrifft, so ist — abgesehen von Schwankungen — ein gelindes Ansteigen von ${}_ck$ mit j bemerkbar, ganz im Sinne der Voraussicht (Aussalzeffekt), wonach, wenn a die Aktivität, f den Aktivitätskoeffizienten gelöster Salpetrigsäure bedeutet,

$$\frac{p_{HNO_2}}{a_{HNO_2}} = k,$$

also

$$\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} = kf = {}_ck,$$

wobei, da es sich um einen Nichtelektrolyten handelt, $f > 1$ ist und mit der HNO_2-Konzentration (schwach) anwächst.

Geht man von dem für $j = 1{\cdot}4$ erhaltenen ${}_ck$-Wert aus (vgl. oben), und legt man unter gelinder Extrapolation für f den Aktivitätskoeffizienten zugrunde, wie ihn E. Abel und H. Schmid[39] aus kinetischen Versuchen gefunden haben:

$$f = \sqrt[3]{\frac{46 + 11\,j}{46}},$$

so erhält man

$$k = \left(\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]}\right)_{\lim\,[HNO_2]=0} = \frac{{}_ck_{j=1{\cdot}4}}{f_{j=1{\cdot}4}} = \frac{0{\cdot}0336}{1{\cdot}10} = 0{\cdot}0305 \qquad (25^\circ\,C),$$

woraus sich dann aus unseren Versuchen für andere ionale Konzentrationen das zugehörige f aus

$$f = \frac{{}_ck}{0{\cdot}0305}$$

berechnet. Tabelle 10 gibt in Kol. 3 die bezügliche Zusammenstellung, unter Vergleich mit den nach Abel und Schmid kinetisch ermittelten Aktivitätskoeffizienten (Kol. 2); man erkennt, daß beide Reihen einen befriedigend übereinstimmenden, leicht ansteigenden Gang aufweisen. Mit den letzteren Aktivitätskoeffizienten findet sich in Kol. 4

$${}_ck_{ber.} = 0{\cdot}0305\,f$$

berechnet, wieder in Gegenüberstellung mit ${}_ck_{gef.}$ (Kol. 5). Die vorletzte Kolonne (6) gibt eine Übersicht über das Verhältnis der

Tabelle 10.

1	2	3	4	5	6	7
	f					
j	berechnet n. E. Abel u. H. Schmid	berechnet aus vorliegenden Versuchen	${}_ck_{ber.}$	$({}_ck_{gef.})_M$	$\left(\frac{n}{[HNO_2]} \cdot 10^3\right)_M$	${}_cK_1$[40]
0·4	1·03	(1·22)	0·0312	(0·0385)	(1·57)	51[41]
1·3	1·09	1·12	0·0332	0·0338	1·38	102
1·4	[1·10]	1·10	[0·0336]	0·0336	1·37	126
1·9	1·13	1·00	0·0345	0·0305	1·24	148
2·5	1·17	1·24	0·0357	0·0378	1·54	156
2·9	1·19	1·16	0·0363	0·0351	1·44	(126)
4·8	1·29	1·19	0·0393	0·0362	1·48	—
5·0	1·30	(1·56)	0·0396	(0·0474)	(1·92)	218
7·0	1·39	1·31	0·0424	0·0397	1·62	330
			Durchschn.	0·0352	1·44	

[39] E. Abel und H. Schmid, l. c.

[40] Vgl. hiezu das S. 862 u. 868 Gesagte.

[41] Nach E. Abel und H. Schmid (l. c.) wäre ${}_cK_{1\;\;j=0{\cdot}4} = 59$.

Konzentrationen an HNO_2 in Dampf und Lösung (vgl. S. 869), die letzte (7) illustriert den mit steigender ionaler Konzentration stark ansteigenden Gang [42] der (auf Konzentrationen bezogenen) Gleichgewichtskonstante K_1 der Reaktion (1).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird der Dampfdruck wässeriger salpetriger Säure bei 25° C gemessen.

2. Der Dampf ist wesentlich salpetrige Säure (HNO_2), nicht Salpetrigsäure-Anhydrid (N_2O_3).

3. Für gleiche ionale Konzentration (j) ist der Dampfdruck proportional dem Gehalte der Lösung an salpetriger Säure.

4. Für $j = 1{\cdot}4$ ist

$$\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} = {}_ck_{j=1{\cdot}4} = 0{\cdot}0336 \qquad (25^\circ\ C)$$

(p in Atmosphären, $[HNO_2]$ in g-Molen pro Liter).

5. Mit steigender ionaler Konzentration steigt ${}_ck$ leicht an.

6. Dieser Anstieg kann Ausdruck finden in der Beziehung:

$$\frac{p_{HNO_2}}{[HNO_2]} = {}_ck = kf,$$

wo $k = 0{\cdot}0305$ (25°) und f der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure ist.

---

[42] Man vgl. hiezu die Beziehung ${}_cK = K\frac{f^3_{HNO_2}}{f^2_{HNO_3}}$ (E. Abel und H. Schmid, l. c.).

Über den Molekularzustand des Wassers[1]

Von

Otto Redlich

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Der erste Überblick über die zahlreichen Untersuchungen, die sich im Laufe des vergangenen halben Jahrhunderts mit der Frage des Molekularzustandes des Wassers beschäftigt haben, liefert, so verschieden auch die einzelnen verwendeten Methoden sind, in den meisten Fällen das gleiche Bild: jede neue Untersuchung baut nicht etwa auf den Resultaten der früheren Forscher weiter, sondern leitet aus einer neuen, mehr oder minder plausiblen, in keinem Falle gesicherten Grundannahme neue Ergebnisse ab. Leider sind die Ergebnisse der verschiedenen Forscher zum größeren Teil untereinander durchaus unvereinbar, ja auch die Zahlen, die verschiedene Autoren aus ungefähr gleichen Daten nach grundsätzlich gleicher Methode erhalten, weichen stark voneinander ab. Für den Gehalt des Wassers an der bei tiefen Temperaturen beständigen Molekelgattung (Eisform) z. B. werden aus den Volumsanomalien bei verschiedenen Temperaturen die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte gefunden.

Tabelle 1.

Gehalt des Wassers an der eisbildenden Molekelgattung.

Temperatur	Sutherland	Duclaux	Piccard	Richards und Chadwell[2]	Tammann
0°	0·375	0·20	0·29	0·39	0·15
20°	0·32	0·12	—	0·28	0·07

Unter diesen Umständen ist ein gewisser Skeptizismus gegenüber all diesen Ergebnissen begreiflich, der wohl auch der Grund sein mag, daß die Lehrbücher der anorganischen und der physikalischen Chemie das vorliegende Problem gänzlich übergehen. Eine nähere Betrachtung lehrt aber, daß dieser Skeptizismus denn doch zu weit geht. Vor allem besitzen wir in qualitativer Hinsicht weitgehende Aufschlüsse, Ergebnisse, die durch Erfahrungstatsachen mit aller wünschenswerten Sicherheit gestützt sind. Aber auch in quantitativer Beziehung finden sich in der Literatur verschiedene Ideen, deren weitere Verfolgung wohl

[1] Nach einem am 14. Mai 1929 an der Technischen Hochschule in Wien gehaltenen Vortrag.

[2] Unter Mitverwendung einer anderen Methode (Volumsanomalie von Urethanlösungen).

auch einer kritischen Betrachtung standhält. Schließlich liefert die fortschreitende Entwicklung der Physik und der physikalischen Chemie auch neue Methoden, deren Anwendung eine aussichtsreiche Bearbeitung des vorliegenden Problems verspricht. Mit dem eben Gesagten sind auch die Richtlinien für den vorliegenden Aufsatz gegeben, der als Ausgangspunkt einer weiteren Behandlung unter kritischer Verwendung des gesamten vorliegenden Materials einen Überblick über alle zweckdienlichen alten und neuen Methoden liefern soll. Hiebei wird sich zeigen, daß schon vorliegende optische Daten weitergehende Verwertung als bisher finden können und daß die thermodynamisch korrekte Ableitung einiger Formeln erforderlich ist.

1. Qualitative Erklärung der Anomalien des Wassers. Auf eine historische Übersicht, die ein Mehrfaches des zur Verfügung stehenden Raumes einnehmen würde, kann um so eher verzichtet werden, als eine vorzügliche zusammenfassende Darstellung aus jüngster Zeit vorliegt[3]. Es sollen daher in diesem und dem nachstehenden Abschnitt nur die für das folgende wesentlichen Gesichtspunkte hervorgehoben werden.

Die grundlegende Erklärung für die verschiedenen Anomalien des Wassers wurde an Hand einer an und für sich unzulänglichen Theorie der Kohäsion im Jahre 1884 von Whiting[4] und im Jahre 1892 in einer das gesamte Material erschöpfenden Darstellung von Röntgen[5] gegeben. Nach diesen Autoren besteht das Wasser bei Temperaturen in der Nähe des Eispunktes zu einem erheblichen Anteil aus Molekeln jener Form $(H_2O)_\alpha$, aus welcher sich auch das Eis aufbaut; mit steigender Temperatur vermindert sich der Anteil dieser Molekelgattung zugunsten einer weniger polymeren Form $(H_2O)_\beta$; die höher polymere Eisform besitzt ein größeres spezifisches Volumen als die dissoziierte Form. Diese einleuchtende Annahme erklärt zwanglos den merkwürdigen Verlauf des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck, insbesondere das Dichtemaximum bei 4 C° und seine Verschiebung zu tieferen Temperaturen mit steigendem Druck und steigender Konzentration, ferner das Minimum der Kompressibilität bei 50° C, schließlich die Kontraktion bei der Bildung wässeriger Lösungen. Von diesen Leistungen abgesehen, ist die Whiting-Röntgensche Hypothese nach

[3] H. M. Chadwell, Chem. Rev. *4*, 1927, S. 375. Zur Ergänzung seien noch folgende Literaturstellen angeführt: W. D. Bancroft, Journ. Franklin Inst. *187*, 1919, S. 249; E. Tomkinson, Chem. News, *122*, 1921, S. 205; W. Swietoslawski, Bull. Soc. Chim. Fr. (4) *29*, 1921, S. 30, 499, 507; H. Carl, Z. phys. Chem. *101*, 1922, S. 238; H. Steinmetz, Z. Krystallogr. *57*, 1923, S. 558; J. Errera, Journ. Phys. Rad. (6) *5*, 1924, S. 304; F. Schuster, Ber. D. ch. G. *58*, 1925, S. 2183; Z. anorg. Chem. *146*, 1925, S. 299; D. B. Mac Leod, Trans. Faraday Soc. *21*, 1925, S. 145; G. Tammann und E. Schwarzkopf, Z. anorg. Chem. *174*, 1928, S. 216; G. Tammann und W. Jellinghaus, ibid. S. 225; G. Tammann, ibid. S. 231; P. Debye, Hdb. Radioaktivität, VI, S. 770.

[4] Whiting, Dissertation Cambridge, Massachusetts, 1884.

[5] W. Röntgen, Wied. Ann. *45*, 1892, S. 91.

Tammann[6] sichergestellt durch das Auftreten einer Bande bei 4·7μ im ultraroten Absorptionsspektrum des Wassers, welche bei Wasserdampf fehlt, bei Eis jedoch mit erhöhter Intensität auftritt. Es wäre wohl an der Zeit, daß diese Erklärung auch in die Lehrbücher Eingang finde.

Die Whiting-Röntgensche Annahme kann freilich nur die wichtigsten, nicht alle Anomalien des Wassers erklären. Bei Drucken von einigen tausend *at* ergeben sich nach den Messungen von Bridgman[7] neue Anomalien, die auf andere molekulare Umwandlungen hindeuten. Auch bei Atmosphärendruck läßt sich in der Nähe des Siedepunktes eine weitere Dissoziation vermuten, insbesondere auf Grund des Verhaltens der spezifischen Wärme bei 80° zwischen 0 und 1000 *at*. Über diese verschiedenen anderen Umwandlungen läßt sich jedoch zurzeit nichts Näheres aussagen.

2. Quantitative Methoden. Dementsprechend wird man sich bei der Behandlung des Problems in quantitativer Hinsicht von vornherein auf die augenfälligste Umwandlung, die der Eisform $(H_2O)_\alpha$ in die weniger polymere $(H_2O)_\beta$, beschränken. Es ergibt sich zunächst die Frage nach dem Gehalt des Wassers an der α-Form in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration gelöster Stoffe, ferner die Frage nach den Molekelgrößen α und β. In der Formulierung der zweiten Frage ist schon die Voraussetzung enthalten, daß man von einer einigermaßen definierten β-Form überhaupt reden kann, daß also tatsächlich im wesentlichen nur zwei Molekelformen in erheblichem Ausmaße vorhanden sind.

Eine große Zahl von Methoden gründet sich an Hand empirischer oder halbempirischer Formeln auf den Temperaturverlauf der Oberflächenspannung, auf die kritischen Daten, auf die Verdampfungswärme, auf die Zähigkeit. Die Unzulänglichkeit dieser Methoden in quantitativer Hinsicht ist wiederholt ausführlich erörtert worden[8], ohne daß diese Diskussionen zu einem positiven Ergebnis geführt hätten. Die theoretischen Grundlagen sind undurchsichtig, die Resultate untereinander vielfach widersprechend, so daß eine Weiterentwicklung im gegenwärtigen Zeitpunkt wenig Erfolg verspricht.

Günstiger steht es mit jenen Methoden, die sich auf die Annahme aufbauen, daß die verschiedenen Molekelarten eine ideale Lösung bilden, und den Verlauf des Volumens und des Wärmeinhaltes zur Untersuchung heranziehen. Diese Voraussetzung ist wenigstens klar formulierbar, ihre näherungsweise Gültigkeit ist von vornherein plausibel, der durch sie eingeführte Fehler kann ungefähr abgeschätzt werden. Sutherland[9],

---

[6] G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1926, S. 282. Vgl. auch J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Am. *8*, 1924, S. 1; Phil. Mag. (7) *3*, 1927, S. 618.

[7] P. W. Bridgman, Proc. Am. Ac. Sc. *47*, 1912, S. 441; *48*, 1913, S. 310.

[8] Vgl. z. B. A. Batschinski, Z. phys. Chem. *75*, 1911, S. 665; *82*, 1913, S. 86.

[9] W. Sutherland, Phil. Mag. (5) *50*, 1901, S. 460; (6) *12*, 1906, S. 1; Trans. Faraday Soc. *6*, 1910, S. 104.

Duclaux[10] und neuerdings Tammann[11] haben in gedankenreichen Untersuchungen diesen Weg beschritten. Die Ergebnisse weichen allerdings stark voneinander ab (vgl. Tab. 1), doch wird dies weniger der Methode zuzuschreiben sein als der Unsicherheit der Hilfsannahmen, deren Einführung sich notwendig erweist; geht man etwa von den Volumsanomalien aus, so muß man zunächst die spezifischen Volumina der beiden Molekelarten festlegen, die unmittelbar nicht bestimmbar sind; die hiebei unvermeidliche Willkür ist es, die in den Abweichungen der oben wiedergegebenen Werte für den Gehalt des Wassers an der Eisform zutage tritt. Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze für die ideale Lösung wird man jedoch als wesentlich unbedenklich ansehen.

Man wird also vor allem nach Methoden suchen, durch welche die Willkür in der Bestimmung derartiger Größen wie der spezifischen Volumina der beiden Molekelgattungen nach Möglichkeit verringert wird. Eine vorteilhafte Möglichkeit bietet sich durch die Heranziehung jener Eigenschaften dar, die der Molekel zuzuschreiben sind, also optische, magnetische, elektrische Eigenschaften. Die besten Aussichten eröffnet die Heranziehung des Absorptionskoeffizienten im Ultrarot in der Abhängigkeit von der Temperatur. Schon Collins[12], von dem Messungen des Absorptionskoeffizienten in dem Bereich $0{\cdot}7$—$2{\cdot}1\mu$ zwischen 0 und 100° C stammen, hat die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur qualitativ durch die molekulare Umwandlung erklärt und insbesondere auf die Verschiebung der Absorptionsmaxima hingewiesen. Die Messungen von Collins lassen sich jedoch, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, quantitativ auswerten, sofern man das Augenmerk nicht auf die Lage der Absorptionsmaxima, sondern auf die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Wellenlänge richtet; man gelangt zu Resultaten, denen man zwar keine besondere Genauigkeit, aber doch wohl einen verhältnismäßig hohen Grad von Sicherheit zuschreiben darf.

Zu wertvollen Aufschlüssen führt auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität; der Zusammenhang mit der molekularen Umwandlung ist von Piccard[13] an Hand der Messungen von Weiß und Piccard[14] quantitativ erörtert worden. Auch diese Messungen werden im nächsten Abschnitt herangezogen werden.

Andere optische und elektrische Eigenschaften erweisen sich zur Behandlung des vorliegenden Problems weniger geeignet. Die

---

[10] J. Duclaux, J. chim. phys. *10*, 1912, S. 73.
[11] G. Tammann, Z. anorg. Chem. *158*, 1926, S. 1.
[12] J. R. Collins, Physical Rev. (2) *26*, 1925, S. 771.
[13] A. Piccard, Compt. rend. *155*, 1912, S. 1497.
[14] P. Weiß und A. Piccard, Compt. rend. *155*, 1912, S. 1234.

Brechungsindizes (Chéneveau[15], Tammann[16]) der beiden molekularen Formen sind zu wenig voneinander verschieden, als daß sie einen hinreichend empfindlichen Indikator abgeben könnten. Die Dielektrizitätskonstante, die Rotation im elektrischen Drehfeld und im Zusammenhang hiemit das Dipolmoment, ferner die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im magnetischen Felde sind wohl zu komplexe Erscheinungen, als daß sich eine einigermaßen sichere Auswertung durchführen ließe.

Zahlreiche Versuche verschiedener Autoren zur Aufklärung der molekularen Zusammensetzung des Wassers gehen von den merkwürdigen Eigenschaften der wässerigen Lösungen aus; auch diese Gruppe von Methoden zeichnet sich durch verhältnismäßig einfache und durchsichtige Annahmen aus, doch kompliziert das Hinzutreten eines neuen Stoffes die Verhältnisse dermaßen, daß ein Aufschub in ihrer erschöpfenden Auswertung gerechtfertigt sein dürfte, so lange, bis die Eigenschaften des reinen Wassers hinreichend sichere Aufschlüsse über seine molekulare Zusammensetzung geliefert haben.

3. Der Gehalt des Wassers an Eismolekeln. Die Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit des Mischungsverhältnisses der beiden Molekelgattungen $(H_2O)_\alpha$ und $(H_2O)_\beta$ aus dem Temperaturverlauf des Absorptionskoeffizienten des ultraroten Lichtes[17] und der Suszeptibilität sind nicht nur die einfachsten, sie beruhen auch auf den am besten gesicherten Grundlagen und liefern untereinander vorzüglich übereinstimmende Ergebnisse. Als Annahme wird zugrunde gelegt, daß die gemessenen Absorptionskoeffizienten k bzw. Suszeptibilitäten χ nach der Mischungsregel anzusetzen sind, und daß die Werte k_α, k_β, χ_α, χ_β für die beiden Molekelgattungen von der Temperatur unabhängig sind[18]. Bezeichnet man also mit c den Gehalt des Wassers an der Eisform $(H_2O)_\alpha$ [g $(H_2O)_\alpha$ auf 1 g Wasser], so folgt für den (auf die Masseneinheit bezogenen) Absorptionskoeffizienten

$$k = k_\alpha\, c + k_\beta\, (1 - c) \qquad (1)$$

und eine analoge Beziehung für χ.

Setzt man vorläufig den Betrag von c für 100° C zu Null an und läßt man den Wert c_0 für 0° C zunächst noch offen, so erhält man (k_0 ist für k bei 0° gesetzt, $k_{100} = k_\beta$):

---

[15] C. Chéneveau, Compt rend. *157*, 1913, S. 1972.

[16] G. Tammann, Z. anorg. Chem. *158*, 1926, S. 1.

[17] Die Möglichkeit dieser Berechnung trat in einem Gespräch mit Herrn Dr. P. Rosenfeld zutage, dem auch an dieser Stelle für seine freundliche Anteilnahme bestens gedankt sei.

[18] Eine prinzipielle Unsicherheit experimenteller Natur, deren Einfluß zwar nicht bedeutend, aber immerhin merklich sein kann, ist durch die endliche Spaltbreite des Monochromators und die hiedurch verursachte Unreinheit des Lichtes bedingt.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{k_\beta - k}{k_\beta - k_0} \qquad (2)$$

und natürlich eine ebensolche Gleichung für χ. In Tabelle 2 sind die Absorptionskoeffizienten für vier Wellenlängen angeführt, die aus den Diagrammen 3 und 4 der oben erwähnten Untersuchung von Collins abgelesen wurden, ferner die von Weiß und Piccard für die Suszeptibilitäten gefundenen Werte.

Tabelle 2.

Absorptionskoeffizienten und Suszeptibilitäten.

t	1°	16°	30°	51°	72°	96°
Wellenlänge						
0·970 μ	0·409	0·458	0·520	0·562	0·601	0·629
0·975 μ	0·420	0·468	0·523	0·557	0·587	0·613

t	0°	18°	58°	95°
Wellenlänge				
1·171 μ	1·131	1·179	1·356	1·424
1·250 μ	1·190	1·159	1·033	0·987

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$-10^6\chi$	0·71744	0·71927	0·72081	0·72178	0·72222	0·7228

Die letzten Stellen in dieser und den folgenden Tabellen sind nur als Rechenstellen anzusehen. Es sind hier drei Wellenlängen vertreten, bei denen die dissoziierte Form, eine Wellenlänge, bei welcher die Eisform stärker absorbiert. Nach der Beziehung (2) wurden aus den graphisch ausgeglichenen Werten die in Tabelle 3 angeführten Werte für c/c_0 berechnet.

Tabelle 3. c/c_0

Berechnungsgrundlage	20°	40°	60°	80°
0·970 μ	0·682	0·420	0·221	0·066
0·975 μ	0·669	0·397	0·211	0·070
1·171 μ	0·708	0·434	0·202	0·064
1·250 μ	0·694	0·421	0·202	0·064
Suszeptibilität	0·659	0·372	0·190	0·108
Mittel aus den optischen Werten	0·688	0·418	0·209	0·066
Gesamtmittel	0·673	0·395	0·200	0·087

Bei der Bildung des Gesamtmittels wurde den vier optischen Werten dasselbe Gewicht beigemessen wie dem magnetischen Wert, da die magnetische Methode genauer ist und überdies als unabhängiger Weg größeren Wert besitzt als eine optische Einzelmessung.

Die sehr befriedigende Übereinstimmung der aus den Collinsschen Messungen gewonnenen Ergebnisse mit den nach

dem Vorgange von Piccard aus magnetischen Daten[19] gefundenen verleiht dem Resultat, soweit nur der Temperaturverlauf des Gehaltes c an Eismolekeln in Betracht kommt, erhebliche Sicherheit. Wesentlich ungünstiger steht es mit den Absolutwerten. Zur Bestimmung des Wertes von c_0 kann man grundsätzlich jede Eigenschaft heranziehen, von der man voraussetzen darf, daß sie den polymeren Molekeln $(H_2O)_\alpha$ im flüssigen und im festen Zustande im gleichen Maße zukommt. Aus den Volumsanomalien erhält man nach Tabelle 1 für c_0 je nach der Art der Berechnung Werte zwischen 0·15 und 0·39. Daß die eben erwähnte Annahme für den Absorptionskoeffizienten des ultraroten Lichtes nicht zutrifft, kann man auf folgende Weise zeigen: Bei verschiedenen Wellenlängen ist der Absorptionskoeffizient des Wassers temperaturunabhängig[20]; bei 1·083 μ etwa ergibt sich nach Collins $k_\alpha = k_\beta = 0{\cdot}16$, bei 1·193 μ ist $k_\alpha = k_\beta = 1{\cdot}24$; für den Absorptionskoeffizienten des Eises folgen jedoch aus den Messungen von Plyler[21] die Werte 0·40 bzw. 0·56. Ähnliches ergibt sich für andere Wellenlängen. Die Heranziehung des Absorptionskoeffizienten des Eises zur Bestimmung von c_0 ist also unzulässig. Man kann jedoch aus den Collinsschen Messungen als untere Grenze für c_0 den Betrag 0·37 ableiten; mit kleineren Beträgen ergeben sich nämlich bei 0·970 und 0·975μ negative Werte für k_α, ein offenbar unmögliches Resultat.

Aus der Differenz der Suszeptibilitäten von Eis und Wasser bei 0° hat schon Piccard unter Verwendung einer (von ihm angegebenen) gelegentlichen Messung von Foëx[22] den Betrag $c_0 = 0{\cdot}24$ gefunden; diese Zahl, die mit einer experimentellen Unsicherheit von 0·05 behaftet ist, steht nach dem oben Gesagten in Widerspruch mit den optischen Messungen.

Bei dieser Sachlage wurde der von Richards und Chadwell angegebene Wert $c_0 = 0{\cdot}39$, der im wesentlichen auf der Volumsanomalie von Urethanlösungen beruht, herangezogen, ein Wert, der mit den optischen Messungen verträglich ist, für die Suszeptibilität der Eismolekel im Wasser allerdings den Wert $-0{\cdot}7085 \cdot 10^{-6}$ gegenüber dem für Eis (mit einem Fehler von einigen Promille) gefundenen Wert $-0{\cdot}7002 \cdot 10^{-6}$ liefert. Die Unsicherheit der Grundlagen läßt es natürlich durchaus für mög-

---

[19] Es ist zu bemerken, daß die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers von B. Cabrera und A. Duperier (Journ. Phys. Rad. [6], *6*, 1925, S. 121) sehr wesentlich von den älteren Messungen von Weiß und Piccard abweichen; da der Grund der Differenzen nicht aufgeklärt ist, sind in diesem Aufsatze eben im Hinblick auf die Übereinstimmung mit den optischen Messungen nur die Angaben dieser letzteren Autoren verwendet worden.

[20] Daß sich die Absorptionskurven für die verschiedenen Temperaturen bei manchen Wellenlängen sämtlich in einem Punkte schneiden, ist übrigens — nach einer bekannten Regel — ein Zeichen dafür, daß die Absorption innerhalb der durch die Meßgenauigkeit gegebenen Grenzen nur durch zwei Molekelgattungen bewirkt wird; dies bildet also eine experimentelle Stütze einer früher (zu Beginn des Abschnitts 2) erwähnten grundlegenden Voraussetzung.

[21] C. K. Plyler, Journ. Opt. Soc. Am. *9*, 1924, S. 545.

[22] Vgl. auch Tables Annuelles 4, S. 662.

lich erscheinen, daß der wahre Wert für c_0 merklich unter, jedoch nicht über dem gewählten Betrag liegt.

Mit $c_0 = 0{\cdot}39$ ergeben sich die in Tabelle 4 verzeichneten Werte für c; diese wurden nach einem im folgenden Abschnitte geschilderten thermodynamischen Verfahren ausgeglichen. Mit Hilfe der ausgeglichenen Werte wurden sodann die Suszeptibilitäten bzw. Absorptionskoeffizienten zurückgerechnet, wobei die willkürlichen Konstanten χ_α und χ_β, bzw. k_α und k_β aus den bei 0° und 60° gemessenen Werten bestimmt wurden. In den Abbildungen 1—5 sind die rückgerechneten Werte durch die Kurven,

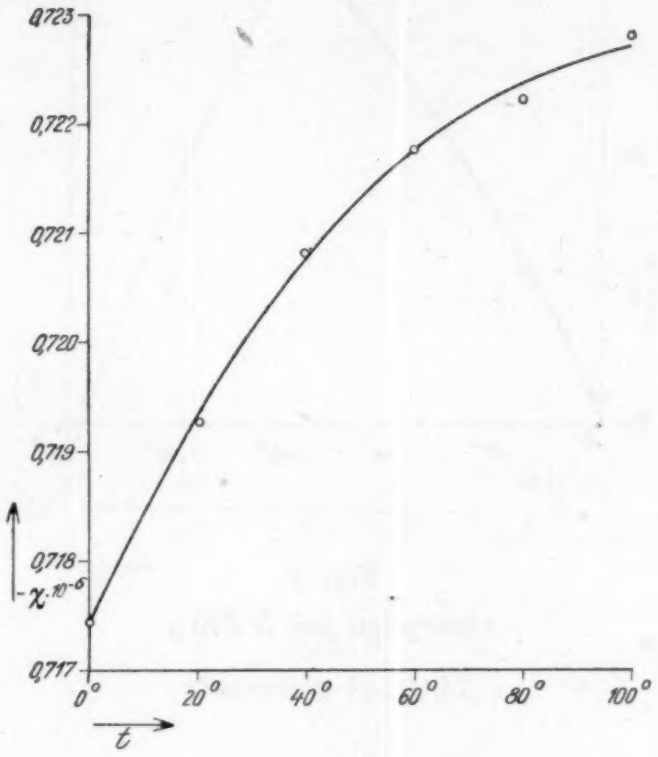


Fig. 1.
Suszeptibilität.

die experimentell gefundenen durch Kreise gekennzeichnet; die gute Übereinstimmung zeigt an, daß der Temperaturverlauf der Messungsergebnisse durch die ausgeglichenen Werte für c tatsächlich sehr befriedigend dargestellt wird; eine Bestätigung für die Absolutwerte ist damit jedoch nicht gegeben.

Tabelle 4.
Gehalt c des Wassers an Eismolekeln.

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
c	(0·390)	0·262	0·154	0·078	0·034	0·000
c (ausgeglichen)	(0·390)	0·262	0·163	0·093	0·052	0·028

4. Spezifische Wärme und Polymerisationswärme. Die Gedankengänge dieses und des folgenden Abschnittes finden sich im wesentlichen bei einigen oben erwähnten Autoren, insbesondere bei Tammann. Eine kurze Wiedergabe der Ableitungen erscheint deshalb angezeigt, weil die strengere

thermodynamische Ausrechnung zu etwas anderen Formeln führt, als sie von früheren Autoren angegeben werden. Vorausgesetzt wird wieder, daß das Wasser aus nur zwei Molekelgattungen besteht, welche eine ideale Lösung bilden. Für die Polymerisation

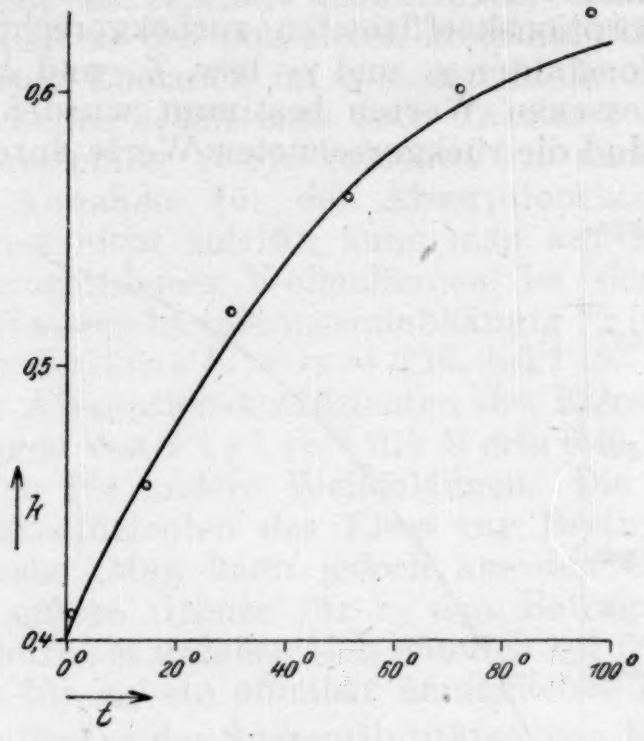


Fig. 2.
Absorption bei 0·970 μ.

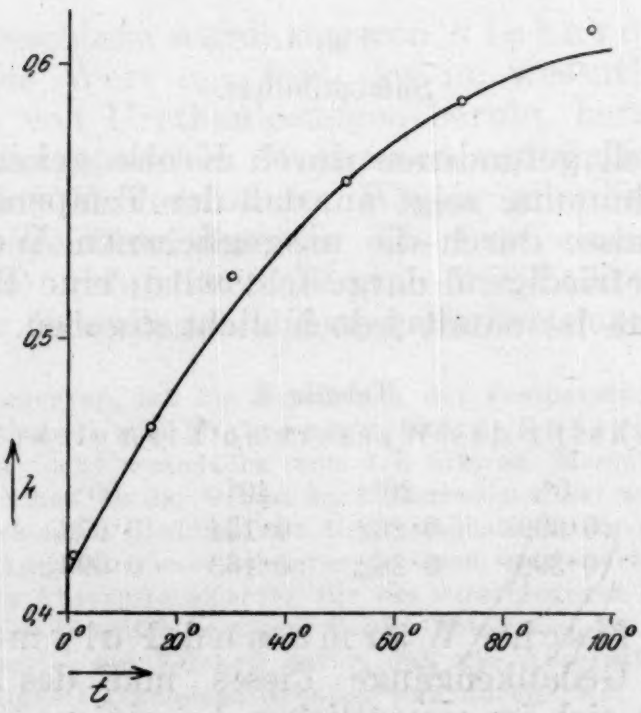


Fig. 3.
Absorption bei 0·975 μ.

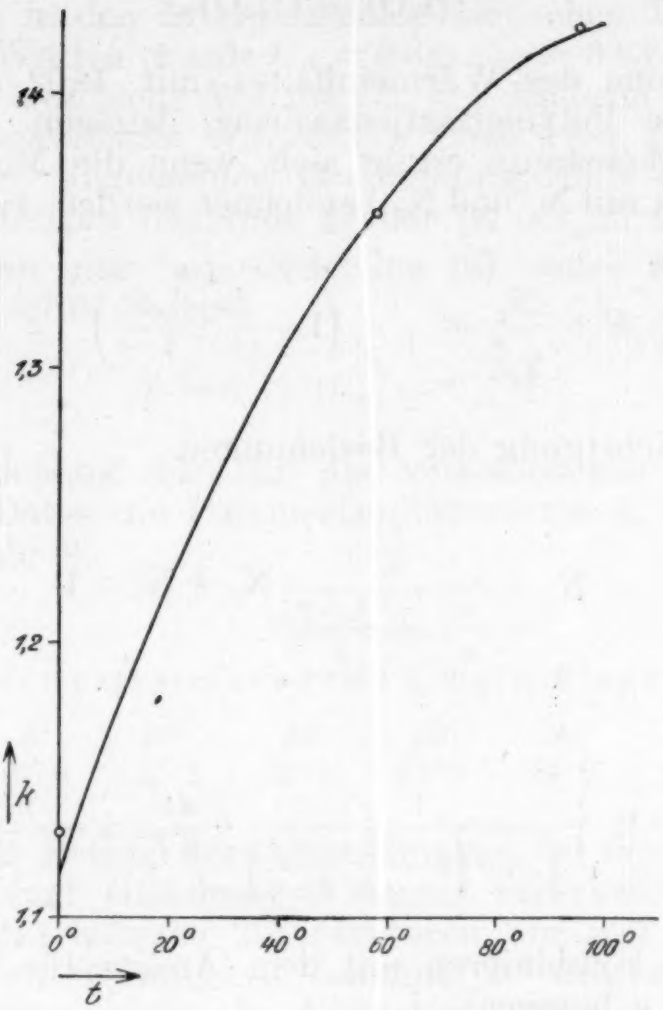


Fig. 4.
Absorption bei $1 \cdot 17_1$ μ.

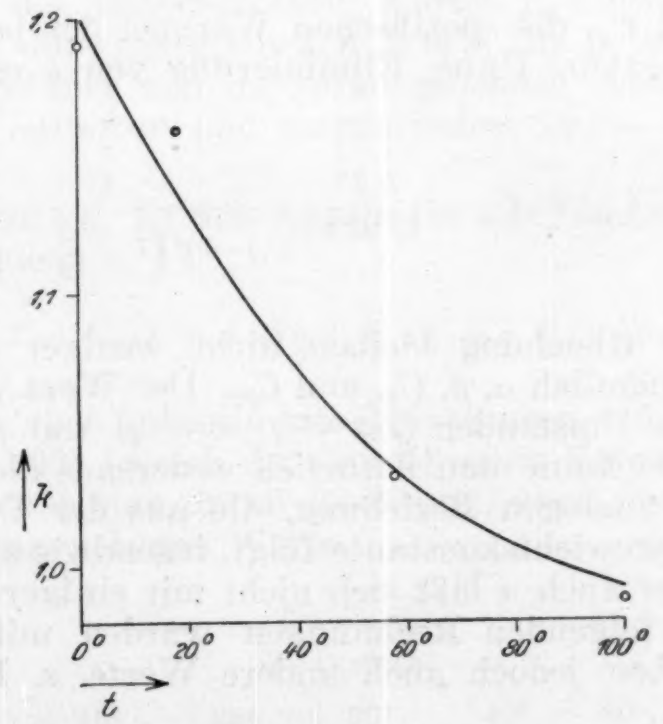


Fig. 5.
Absorption bei $1 \cdot 250$ μ.

$$\frac{\alpha}{\beta}(H_2O)_\beta = (H_2O)_\alpha$$

sei die Abnahme des Wärmeinhaltes mit $18{\cdot}02\ ah$ bezeichnet; h bedeutet die Polymerisationswärme, bezogen auf 1 g. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich, wenn die Molenbrüche der beiden Formen mit N_1 und N_2 bezeichnet werden, zu

$$K = \frac{N_1}{N_2^{\frac{\alpha}{\beta}}} = \frac{c}{1-c}\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\cdot\frac{c}{1-c}\right)^{\frac{\alpha}{\beta}-1} \tag{3}$$

unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$N_1 = \frac{\frac{c}{\alpha}}{\frac{c}{\alpha} + \frac{1-c}{\beta}};\ N_1 + N_2 = 1. \tag{4}$$

Die Gleichung

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{1}{c(1-c)^2\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\frac{c}{1-c}\right)}\cdot\frac{dc}{dT} = -\frac{18{\cdot}02\,\alpha h}{RT^2} \tag{5}$$

läßt sich nun kombinieren mit dem Ansatz für die spezifische Wärme (auf 1 g bezogen)

$$C_p = C_{p_2} - c(C_{p_2} - C_{p_1}) - h\frac{dc}{dT}, \tag{6}$$

worin C_{p_1} und C_{p_2} die spezifischen Wärmen der beiden Molekelgattungen bedeuten. Unter Eliminierung von h ergibt sich:

$$C - c(C_{p_2} - C_{p_1}) = C_p - \frac{RT^2}{18{\cdot}02\,\alpha}\cdot\frac{1}{c(1-c)^2\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\cdot\frac{c}{1-c}\right)}\left(\frac{dc}{dT}\right)^2. \tag{7}$$

In dieser Gleichung bleiben nicht weniger als vier Konstanten offen, nämlich α, β, C_{p_1} und C_{p_2}. Der Wert von β ist unter den gegebenen Umständen ($\beta/\alpha \leqq 1/2$; $c < 1/2$) von geringem Einfluß; umgekehrt kann man natürlich weder aus dieser Gleichung noch aus der analogen Beziehung, die aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante folgt, irgendwie auf die Größe β schließen. Aber auch α läßt sich nicht mit einiger Sicherheit bestimmen; die folgenden Rechnungen wurden mit $\alpha = 9$ ausgeführt [23], es geben jedoch auch andere Werte, z. B. $\alpha = 6$, noch

[23] Eine endgültige Entscheidung über die Molekelgröße α könnte die Strukturbestimmung des Eises erbringen; vgl. hiezu jedoch R. W. G. Wyckoff, Structure Coryf stals, New York 1924, S. 265.

einigermaßen plausible Resultate für C_{p_1} und C_{p_2}. Mit $a = 9$ und $\beta = 3$ und den in den Internationalen kritischen Tabellen für C_p angegebenen Werten wurde $C_{p_1} = 0{\cdot}62$; $C_{p_2} = 0{\cdot}83$ gefunden; der Wert für die spezifische Wärme C_{p_1} der Eisform liegt merklich höher als die spezifische Wärme des Eises 0·484, in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erscheinung, daß die spezifische Wärme im flüssigen Zustande größer ist als im festen.

Man kann nun aus Gleichung (6) unter Benutzung des Kirchhoffschen Satzes

$$h = h_0 + (C_{p_2} - C_{p_1})\, t \tag{8}$$

unter Heranziehung der für die verschiedenen Temperaturen vorliegenden Daten die Polymerisationswärme h_0 beim Eispunkt berechnen (Tab. 5).

Tabelle 5.

Polymerisationswärme h_0 beim Eispunkt.

Aus dem Wert für	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
h_0 (cal)	37·0	35·2	32·9	34·0	32·0	(51·2)	(73·3)

Der große Betrag der Abweichungen bei den höheren Temperaturen ist (vgl. Gleichung 7) darauf zurückzuführen, daß die Größe dc/dT bei höheren Temperaturen nur mit einer sehr geringen relativen Genauigkeit bekannt ist; dennoch hat man in den Abweichungen wohl ein Anzeichen dafür zu sehen, daß bei höheren Temperaturen noch eine andere Umwandlung stattfindet, eine Schlußfolgerung, welche die am Ende des ersten Abschnittes ausgesprochene Vermutung bestätigt. Mit Hilfe des Mittelwertes $h_0 = 34{\cdot}3$ und des festgehaltenen Wertes $c_0 = 0{\cdot}39$ wurden nach Gleichung (5) die ausgeglichenen Werte für c berechnet, die in Tabelle 4 angeführt und im vorhergehenden Abschnitt im Hinblick auf die optischen und magnetischen Daten diskutiert worden sind.

5. Volumen. In den Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Volumens

$$V = V_1 (1 + \varepsilon_1 t)\, c + V_2 (1 + \varepsilon_2 t)(1 - c) \tag{9}$$

gehen wieder vier unbestimmte Konstanten ein. Mit $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0{\cdot}00107$; $V_1 = 1{\cdot}091$ (gleich dem spezifischen Volumen des Eises); $V_2 = 0{\cdot}9416$ erhält man durch Rückberechnung des Volumens die in Tabelle 6 angegebenen Werte.

Tabelle 6.

Volumen.

	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
V(gem.)	1·0001	1·0003	1·0018	1·0043	1·0078	1·0170	1·0290	1·043
V (ber.)	1·0001	1·0010	1·0020	1·0032	1·0072	1·0170	1·0307	1·047

Die befriedigende Übereinstimmung zeigt, daß die aus optischen und magnetischen Messungen für c abgeleiteten Werte zu plausiblen Beträgen für die Volumina und Ausdehnungskoeffizienten der beiden Molekelformen führen, also mit den Volumsmessungen gut vereinbar sind; eine weitergehende Bestätigung der Berechnungsgrundlagen wird man in der Übereinstimmung nicht erblicken können.

Nach dem Vorgange Tammanns wurden auch die Formeln für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante und des Volumens in Analogie zu den Gleichungen des vorhergehenden Abschnittes abgeleitet. Im Gegensatz zu Tammann, dessen Formeln gewisse Abweichungen gegenüber den hier gebrauchten aufweisen, zeigt sich, daß man auch auf diesem Wege nicht zu einer einigermaßen zuverlässigen Bestimmung der Größe a gelangt, vor allem wegen der Unsicherheit, mit welcher die Druckabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der Molekel $(H_2O)_\beta$ behaftet ist. Da für die Bestimmung der Konstanten bei der Diskussion des Druckeinflusses ein noch weiterer Spielraum offen bleibt, soll von einer Wiedergabe der umständlichen Berechnungen an dieser Stelle abgesehen werden.

6. Schlußfolgerungen. Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildete die Frage, welche Wege zur weiteren Aufklärung des molekularen Zustandes des Wassers sein könnten. Vor allem wird eine Ausdehnung der Messungen, welche die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten betreffen, bis zu größeren Wellenlängen nicht nur zu einer weiteren Sicherstellung des Temperaturverlaufes der Größe c, sondern auch zu einer wesentlichen Verschärfung in der Abschätzung der Absolutwerte führen können. Die Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten könnte vielleicht zuverlässigere Aufklärungen über den Einfluß des Druckes auf das Polymerisationsgleichgewicht beibringen als die Druckabhängigkeit des Volumens und damit eine gute Grundlage für die Bestimmung der Molekelgröße der polymeren Form liefern.

Von großer Bedeutung wäre die Ermittlung der Kristallstruktur des Eises, welche die Größe a sofort ergeben würde, eine Aufgabe, deren besondere Schwierigkeit durch die Neigung des Eises zur Zwillingsbildung bedingt ist. Neue Messungen der Suszeptibilität wären bezüglich des Wassers wegen der Unstimmigkeit der vorliegenden Messungen untereinander, bezüglich des Eises wegen der Unstimmigkeit gegenüber den optischen Messungen wichtig.

Von anderen Messungen, insbesondere der Eigenschaften wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten, wird man zu einem späteren Zeitpunkte wesentliche Aufklärungen erwarten können.

Zusammenfassung.

1. Der Temperaturverlauf des Gehaltes c des Wassers an Molekeln der polymeren Eisform $(H_2O)_\alpha$ läßt sich aus Daten,

welche für die Absorptionskoeffizienten des ultraroten Lichtes vorliegen, in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Suszeptibilitätsmessungen ableiten.

2. Die Absolutwerte der Größe c lassen sich auf Grund von Messungen der Absorptionskoeffizienten, ferner des Volumens von Wasser und von wässerigen Urethanlösungen, allerdings nicht mit besonderer Genauigkeit, abschätzen.

3. Die für den Gehalt des Wassers an Eismolekeln abgeleiteten Werte stehen mit den Messungen der spezifischen Wärme und des Volumens in guter Übereinstimmung.

4. Die thermodynamischen Formeln, welche bei der Behandlung der Frage des molekularen Zustandes des Wassers zu verwenden sind, werden abgeleitet.

5. Die Methoden, welche zur Aufklärung des vorliegenden Problems in Betracht kommen, werden einer Besprechung unterzogen.

Der Verfasser nimmt gern die Gelegenheit wahr, Herrn Prof. Dr. E. Abel für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken.

Über die Bestimmung von Hydrochinon und Brenzkatechin neben Resorzin und einigen anderen Phenolen

(I. Mitteilung)

Von

Friedrich Böck und Gunther Lock

Aus dem Institute für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Aus einem Gemenge der drei Dioxybenzole ist Brenzkatechin durch Fällung mit Bleiazetat in neutraler Lösung leicht abzuscheiden bzw. analytisch zu bestimmen[1], während die Trennung des Resorzins vom Hydrochinon durch Ähnlichkeit mancher physikalischen und chemischen Eigenschaften beider sehr erschwert ist. Das Verfahren nach Behrens[2], für mikrochemische Trennungzwecke, beruhend auf dem Löslichkeitsunterschied beider in kaltem Benzol, eignet sich nur zu qualitativen Nachweisen.

Auch gegenüber anderen, an sich schwerer löslichen Phenolen bewirkt Gegenwart von größeren Resorzinmengen eine Erhöhung der Löslichkeit derselben in derartigen Gemischen[3].

Arbeitsweisen zur quantitativen Ermittlung der Einzelstoffe dieser Gruppe sind mehrfach veröffentlicht worden. Die Methoden von Casolari[4] und Wieland[5] zur analytischen Bestimmung des Hydrochinons beruhen auf seiner Oxydation durch Jod zu Benzochinon bei Gegenwart von Kalium- bzw. Natriumbikarbonat zur Bindung der Jodwasserstoffsäure. Gardner und Hodgson[6] ermitteln den Hydrochinongehalt mit Jod und Kalilauge, indem sie das unverbrauchte Jod in saurer Lösung mit Natriumthiosulfat zurücktitrieren; Pence[7] endlich oxydiert Hydrochinon mit Kaliumpermanganat und bestimmt das überschüssige Oxydationsmittel jodometrisch.

Resorzin läßt sich durch Überführen in Tribrom- bzw. Trijod-resorzin und Ermittlung des unverbrauchten Halogens quantitativ ermitteln. Degener[8] verwendet hiezu Bromwasser, Gardner und Hodgson[6] Jod und Kalilauge,

[1] Degener, J. prakt. Chem. (2) *20*, S. 320.
[2] Z. anal. Chem. *42*, 1903, S. 152.
[3] Dtsch. Reichs-Pat. 199.690; Chem. Centr. 2, 1908, S. 358.
[4] Gazz. chim. *39*, (I), S. 589; Chem. Centr. *2*, 1909, S. 865.
[5] Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 715.
[6] Journ. Chem. Soc. London *95*, S. 1825; Chem. Centr. *1*, 1909, S. 1910.
[7] Ind. Eng. Chem. *5*, S. 218; Chem. Centr. *1*, 1913, S. 1727.
[8] J. prakt. Chem. (2) *20*, S. 322.

Richard[9] Jod und Natriumazetat und Pence[10] *n*/10 Bromlösung. Pence[7] oxydiert Resorzin mit Kaliumpermanganat (siehe Hydrochinonbestimmung) und Votocek und Potmesil[11] bestimmen Resorzin durch Wägen seines Kondensationsproduktes mit Furfurol.

Außer der letztgenannten sind diese Bestimmungsmethoden lediglich auf Lösungen von Hydrochinon oder von Resorzin allein, nicht aber auf Gemische beider oder mit anderen Phenolen anwendbar. Nur mit der Furfurolmethode kann Resorzin auch bei Gegenwart von Hydrochinon bestimmt werden, doch ist das Resorzin aus dem Kondensationsprodukt, dessen Zusammensetzung gar nicht genau bekannt ist, nicht mehr regenerierbar, so daß eine eindeutige Identifizierung wohl nicht gesichert ist, zumal auch andere Phenole, wie Brenzkatechin, Phlorogluzin, ähnliche Niederschläge geben. Das Filtrat vom Kondensationsprodukt ist zur Identifizierung des Hydrochinons wegen des nötigen, dreifachen Furfurolüberschusses noch weniger geeignet. Nach keiner der genannten Methoden ist somit Hydrochinon direkt neben Resorzin bestimmbar.

Im Zusammenhang mit Studien über Alkalischmelzen von Phenolen arbeiteten wir die nachstehend beschriebene Methode zur Bestimmung von Hydrochinon neben Resorzin und anderen Phenolen aus, welche hinreichend befriedigende Resultate liefert und in manchen Fällen auch für die präparative Trennung geeignet ist.

Sie beruht im Wesen auf der Oxydation des Hydrochinons zu Benzochinon, Trennung des letzteren von anderen Phenolen (z. B. Resorzin, Pyrogallol usw.) und deren etwaigen Oxydationsprodukten und jodometrisch meßbare Reduktion des Benzochinons zu Hydrochinon.

Versuche, das gebildete Benzochinon durch Wasserdampfdestillation z. B. vom Resorzin abzutrennen, gaben wegen seiner teilweisen Zersetzung durch heißes Wasser viel zu niedrige Resultate (30—33%). Wieland[5] erhielt beim direkten Übertreiben einer ätherischen Chinonlösung 75—80% des Chinons.

Dagegen gelingt diese Abtrennung bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausschütteln mit Medien, in welchen Chinon leicht, die meisten Begleitphenole und deren Oxydationsprodukte aber fast unlöslich sind. Hiezu eignet sich Benzol, und namentlich Chloroform, dessen höhere Dichte das wiederholte Ausschütteln ohne Umgießen in einen zweiten Scheidetrichter ermöglicht. Als Oxydationsmittel, im Überschuß angewendet, diente uns Eisen(3)chlorid in ca. 10%iger Lösung. Es oxydiert Hydrochinon schon bei Zimmertemperatur rasch und quantitativ über Chinhydron zu Benzochinon, wie nachstehende Versuche beweisen. Die vereinigten Chloroform- oder Benzolauszüge, welche

---

[9] Journ. Pharm. Chim. (6) *15*, S. 217; Chem. Centr. *1*, 1902, S. 868.
[10] Ind. Eng. Chem. *3*, S. 838; Chem. Centr. *1*, 1912, S. 1149.
[11] Ber. D. ch. G. *49*, 1916, S. 1185.

das Chinon aufnahmen, werden sodann mit Jodkaliumlösung und verdünnter Schwefelsäure (beide ca. 10%ig) in mindestens dreifachem Überschuß durchgeschüttelt und das freigewordene Jod mit $n/10$ Thiosulfat unter Schütteln bis zur Entfärbung der Chloroformschichte, zuletzt eventuell auch unter Zusatz von Stärke, titriert. Das Chinon wird hiebei wieder zu Hydrochinon reduziert, das sich nun in der wässerigen Schichte vorfindet und dieser durch Äther entzogen werden kann, so daß es nach dessen Abdestillieren in natura vorliegt und weiter identifiziert werden kann.

Die jodometrischen Bestimmungen des Benzochinons sind schon von Valeur[12] und später von Willstätter und seinen Mitarbeitern, jedoch mit anderen Lösungsmitteln angewendet worden. Nach Valeur wird Chinon in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure und Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod unter Kühlung sofort auf farblos titriert.

Wie Valeur selbst und später Willstätter und Majima[13] beobachteten, leidet die Methode an dem Nachteil, daß sehr rasch gearbeitet werden muß, da sonst das Benzochinon auch mit der konzentrierten Salzsäure reagiert und Alkohol aus der sauren Jodkaliumlösung nach kurzer Zeit Jod freimacht und daß Stärke nicht anwendbar ist.

Willstätter und seine Mitarbeiter[13, 14] arbeiten in ätherischer Lösung und können nur sorgfältig gereinigten Äther anwenden. Selbst dieser entbindet aus Jodwasserstoffsäure beim Schütteln mit Luft etwas Jod.

Diese Nachteile wurden nach unserer Arbeitsweise bei Verwendung von Chloroform oder Benzol nicht beobachtet. Stärke kann angewendet werden, ist jedoch zur Erkennung des Endpunktes der Titration nur bei sehr kleinen Einwaagen, bzw. bei sehr starker Verdünnung notwendig. Die nachstehenden Bestimmungen von Benzochinon und Hydrochinon zeigen, daß die Resultate nach unserer Methode hinreichend genau sind.

1. Die Bestimmung von Benzochinon.

Zirka 0·1 *g* im Vakuum umsublimiertes Chinon (Merck)[15] wurden in 50 cm^3 Chloroform gelöst, mit 15 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung und 10 cm^3 10%iger Schwefelsäure ca. 3 Minuten im Scheidetrichter geschüttelt und sonach das ausgeschiedene Jod mit $n/10$ Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert.

Einwaagen: 0·1030 *g*; 0·1107 *g*; 0·1122 *g* Benzochinon
verbrauchten: 19·1 cm^3; 20·4 cm^3; 20·8 cm^3 genau $n/10$ Thiosulfat
entsprechend: 100·1%; 99·5%; 100·1% des angewandten Chinons.

---

[12] Compt. rend. *129*, S. 552; Chem. Centr. 2, 1899, S. 906.

[13] Willstätter und Majima, Ber. D. ch. G. *43*, 1910, S. 1171.

[14] Willstätter und Dorogi, Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 2165.

[15] Das Original Mercksche Benzochinon enthielt kleine Mengen in Chloroform unlösliche Anteile und gab um ca. 1½% zu niedrige Werte. Es wurde daher durch Umsublimieren im Vakuum weiter gereinigt.

2. Die Bestimmung von Hydrochinon.

a) Mit Chloroform:

0·1011 *g* Hydrochinon (Kahlbaum) wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst, mit 10 cm^3 10%iger Eisen(3)chloridlösung bei Raumtemperatur oxydiert und dreimal mit je 30 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt. Die einzelnen Chloroformextrakte wurden, jeder für sich, mit 15 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung und 10 cm^3 10%iger Schwefelsäure geschüttelt und mit Thiosulfat titriert.

	n/10 Thiosulfat cm^3	entspricht Hydrochinon *g*	Gefunden: Hydrochinon in Prozenten der Einwaage
1. Extrakt:	16·8	0·0924	91·4
2. Extrakt:	1·4	0·0077	7·6
3. Extrakt:	0·1	0·0006	0·6
Summe	18·3	0·1007	99·6

Wiederholung mit gleicher Einwaage:

	n/10 Thiosulfat cm^3	entspricht Hydrochinon *g*	Gefunden: Hydrochinon in Prozenten der Einwaage
1. Extrakt:	16·9	0·0930	91·9
2. Extrakt:	1·2	0·0066	6·5
3. Extrakt:	0·1	0·0006	0·6
Summe	18·2	0·1002	99·0

b) Mit Benzol:

0·2650 *g* Hydrochinon in 50 cm^3 Wasser gelöst, wie oben unter a) oxydiert und viermal mit je 30 cm^3 Kristallbenzol ausgeschüttelt:

	n/10 Thiosulfat cm^3	entspricht Hydrochinon *g*	Gefunden: Hydrochinon in Prozenten der Einwaage
1. Extrakt:	36·0	0·1980	74·7
2. Extrakt:	10·3	0·0567	21·4
3. Extrakt:	1·6	0·0088	3·3
4. Extrakt:	0·4	0·0022	0·8
Summe	48·3	0·2657	100·2

Wiederholung, die vier Extrakte vereinigt und gemeinsam titriert:

n/10 Thiosulfat cm^3	entspricht Hydrochinon *g*	Gefunden: Hydrochinon in Prozenten der Einwaage
47·85	0·2632	99·3

Die Chloroform- bzw. Benzolauszüge mit den entsprechenden Chinonmengen werden zweckmäßig vor der Weiterbehandlung nicht erst mit Wasser gewaschen, da bei exakter Schichtentrennung im Scheidetrichter selbst bei großem Eisenchloridüberschuß, sich nur eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende Eisenchloridmenge in ihnen gelöst, bzw. suspendiert befindet.

Die jodometrische Reduktion der Chinonlösungen erfolgt bei normalem Arbeitsgang natürlich mit den vereinigten Auszügen. Ihre, wie vorstehend ausgewiesen, getrennte Titration soll nur zeigen, daß unter Anwendung der genannten Konzentrations- und Volumsverhältnisse bei Chloroform dreimaliges, bei Benzol viermaliges Ausschütteln vollkommen genügt. Der angegebene Überschuß an Jodkalium, ca. 3—5fach, ist im Interesse einer raschen Umsetzung und zur Vermeidung des Nachbläuens angezeigt, denn die Reaktion zwischen Chinon und Jodwasserstoff führt zu einem Gleichgewicht, dessen Einstellung meßbar langsam erfolgt [16]. Sie kann daher durch eine Vergrößerung der Jodwasserstoffkonzentration beschleunigt werden [17]. Es ist ferner nötig, bei der Reduktion des Chinons mit Jodwasserstoff mindestens zwei Minuten zu schütteln.

Daß im übrigen die Konzentration der Hydrochinonlösung in weiten Grenzen, ohne wesentlichen Einfluß auf das Resultat verändert werden kann, zeigt nachstehende Tabelle:

Lösung	Hydrochinon *g*	*n*/10 Thiosulfat *cm*³	Gefunden *g*	Differenzen *g*	Gefunden in Prozenten des angewandten Hydrochinons
1·0%ig	0·2493	44·8	0·2464	— 0·0029	98·8
0·5 „	0·2656	47·7	0·2624	— 0·0032	98·8
0·1 „	0·1001	18·0	0·0990	— 0·0011	98·9
0·05 „	0·0500	9·0	0·0495	— 0·0005	98·9
0·01 „	0·0100	1·9	0·0104	+ 0·0004	104·0

Auf Grund dieser Versuche geben wir nachstehende Vorschrift für die

Ausführung der Hydrochinon-Bestimmung:

Die wässerige Hydrochinonlösung (50 *cm*³, ca. 0·2%ig) wird mit überschüssiger Eisen(3)chloridlösung (15 *cm*³, 10%ig) versetzt und dreimal mit je 30 *cm*³ Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden, am besten in einem zweiten Scheidetrichter, mit überschüssiger 10%iger Jodkaliumlösung (15 *cm*³) und 10%iger Schwefelsäure (10 *cm*³) mindestens 2 Minuten geschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wird mit *n*/10 Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Rosafärbung oder gegen Ende unter Zusatz von Stärke titriert:

0·0996 *g* Hydrochinon: 18·0 *cm*³ *n*/10 Thiosulfat.
Gef.: 0·0990 *g* Hydrochinon, das sind 99·4% der Einwaage.

3. Die Bestimmung von Hydrochinon bei Gegenwart anderer Phenole

kann nach unserer Methode offenbar gestört werden, sofern letztere mit Eisen(3)chlorid in Chloroform lösliche und durch

[16] Haber und Russ, Z. anal. Chem. *47*, 1904, S. 335.
[17] Luther und Leubner, J. prakt. Chem. (2) *86*, 1912, S. 319.

Jodwasserstoff wieder reduzierbare Oxydationsprodukte bilden, oder, falls die Begleitsubstanzen selbst in Chloroform löslich sind und in saurer Lösung Jod aufzunehmen vermögen.

Ersteres ist bei Brenzkatechin der Fall, welches mit Eisen(3)chlorid auch in wässeriger Lösung ortho-Benzochinon liefert, u. zw. quantitativ, wie später angegebene Versuche zeigen; es muß daher vor der Oxydation durch neutrales Bleiazetat ausgefällt werden.

Phenol selbst gibt mit Eisen(3)chlorid kein Oxydationsprodukt, wohl aber ist es selbst in Chloroform löslich und geht daher mit dem Chinon in die Chloroformschichte über. Es bleibt aber ohne Einfluß auf die Bestimmung, da es ja Jod in saurem Medium nicht bindet.

Resorzin, Orzin und Phlorogluzin stören die Bestimmung nicht, die auftretenden Eisenchlorid-Färbungen gehen in das Chloroform nicht über.

Auch Pyrogallol und Oxyhydrochinon würden nicht hinderlich sein, da keines von beiden mit Eisen(3)chlorid ein chloroformlösliches Chinon gibt, es entstehen aber Niederschläge, welche das Chloroform an der Grenzschichte emulgiert halten und so auf mechanischem Wege stören, da sie die Schichtenbildung erschweren. Durch Filtration und Erhöhen der Zahl der Ausschüttlungen oder noch besser mit einer Zentrifuge bekommt man glatte Schichtentrennung und befriedigende Resultate. Schließlich könnte man vorher auch beide als Bleisalze quantitativ abtrennen.

Nachstehend einige Hydrochinon-Bestimmungen in solchen Gemischen, gelöst in 50 cm^3 Wasser (nur der Versuch mit Oxyhydrochinon wurde in 100 cm^3 Wasser durchgeführt):

Einwaagen (in *g*) an:			*n*/10 Thiosulfat (cm^3)	gef. Hydrochinon	
Hydrochinon		Begleitphenol		in *g*	in %
0·1147	0·2	Phenol	20·6	0·1133	98·8
0·1005	0·05	Phenol	18·1	0·0996	99·1
0·1035	0·3106	Resorzin	18·6	0·1023	98·8
0·1147	0·1688	Resorzin	20·7	0·1139	99·3
0·1147	0·08	Orzin	20·8	0·1144	99·7
0·1005	0·1	Orzin	18·2	0·1001	99·6
0·1147	0·0824	Phlorogluzin	20·8	0·1144	99·7
0·1264	0·05	Phlorogluzin	22·7	0·1249	98·8
0·0996	0·05	Phlorogluzin	17·8	0·0979	98·3
0·1264	0·05	Pyrogallol	22·8	0·1254	99·2
0·1443	0·047	Oxyhydrochinon	26·1	0·1435	99·5

4. Qualitativer Hydrochinon-Nachweis:

Der befriedigende Verlauf unserer Trennungsmethode gestattet auch ihre Anwendung zur qualitativen Prüfung auf Hydrochinon.

Die Substanz wird in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Eisen(3)chlorid und einigen cm^3 Chloroform geschüttelt. Der Hauptteil der Chloroformschichte wird abgetrennt (selbstver-

ständlich frei von Eisenchlorid) und mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Eine Rosafärbung läßt auf Hydrochinon schließen. Die Erkennung kleinster Mengen wird durch Zusatz von Stärkelösung noch deutlicher. Auf diese Art lassen sich noch 0·00001 *g* Hydrochinon (in 4 cm^3 Wasser) sicher erkennen.

Da, wie im folgenden erwähnt, Brenzkatechin sich ganz analog verhält und daher stört, muß dieses aus einem Gemisch durch Fällung mit Bleiazetat entfernt werden. Wir bemerken jedoch, daß dieses Bleisalz nicht vollkommen unlöslich ist; man erhält daher im Filtrate vom Brenzkatechinblei immer positive Reaktion, etwa von jener Intensität, die einer Menge von 0·0001 *g* in 10 cm^3 Wasser entspricht. Diese Menge Brenzkatechin bzw. Hydrochinon stellt ungefähr die Grenze dar, bis zu welcher die Jodreaktion in Chloroform allein, durch Rosafärbung, also ohne Stärkezusatz deutlich sichtbar ist. Falls daher die Gegenwart von Brenzkatechin in der Probe nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann, darf man im Filtrat der Bleifällung, nach dessen Entbleiung durch verdünnte Schwefelsäure, die Reaktion auf Hydrochinon nur dann als positiv bezeichnen, wenn der Chloroformauszug der mit Eisenchlorid versetzten Lösung nach Reduktion mit Jodwasserstoff auch ohne Stärkezusatz deutliche Jodfärbung zeigt.

Wir überzeugten uns, daß diese Reaktion auf Hydrochinon durch die Gegenwart von Phenol, Resorzin, Pyrogallol, Phlorogluzin, Oxyhydrochinon und Orzin nicht gestört wird.

5. Bestimmung und Nachweis von Brenzkatechin.

Da Brenzkatechin sich ganz analog dem Hydrochinon verhält, versuchten wir unsere Methode auch zu dessen Bestimmung, in Abwesenheit des letzteren, zu verwenden. Im Gegensatz zur Hydrochinonbestimmung, bei welcher die Konzentration in weiten Grenzen variiert werden kann, ist bei der Brenzkatechinbestimmung sehr starke Verdünnung (weniger als 0·05%) nötig, sonst machen ausfallende Niederschläge durch Emulsionsbildung die Abtrennung der Chloroformschichte unmöglich. Die erhaltene ortho-Benzochinon-Lösung in Chloroform ist grünlich gefärbt und zeigt rote Fluoreszenz.

0·0514 *g* Brenzkatechin (M e r c k) wurden in 100 cm^3 Wasser gelöst, mit 5 cm^3 10%iger Eisen(3)chlorid-Lösung oxydiert. Die einzelnen Extrakte mit je 60 cm^3 Chloroform ergaben:

	n/10 Thiosulfat cm^3	Brenzkatechin *g*	Gefunden in Prozenten der Einwaage
1. Extrakt:	6·95	0·0382	74·4
2. Extrakt:	1·85	0·0102	19·8
3. Extrakt:	0·4	0·0022	4·3
4. Extrakt:	0·1	0·0006	1·1
Summe	9·3	0·0512	99·6

Wiederholung, die vier Auszüge vereinigt und gemeinsam titriert:

$n/10$ Thiosulfat cm^3	Brenzkatechin g	Gefunden in Prozenten der Einwaage
9·2	0·0506	98·4

Diese Methode führt bedeutend schneller zum Ziele als die Bestimmung als Bleisalz[1] und hat vor der jodometrischen Bestimmung nach Gardener und Hodgson[6] den Vorteil, auch bei Gegenwart anderer Phenole, z. B. Resorzin, Pyrogallol, ausführbar zu sein.

In einem Gemisch, welches auch Hydrochinon enthalten kann, wird Brenzkatechin zuerst mit Bleiazetat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und im Filtrate die Probe angestellt.

6. Präparative Trennung von Hydrochinon und Resorzin.

Naheliegend war natürlich der Gedanke, unsere Methode auch zur Isolierung beider Komponenten eines solchen Gemisches im Ausmaße mehrerer Gramme sinngemäß anzuwenden. Es zeigte sich jedoch, daß die zur Vermeidung unbequem großer Flüssigkeitsmengen wünschenswerte Erhöhung der Konzentration begrenzt ist, da andernfalls das Ausfallen von Chinhydron sowie eines vom Resorzin stammenden schwarzen, amorphen, voluminösen Niederschlages das Ausschütteln der Substanzen durch Emulsionsbildung hindert und auch die Ausbeuten stark zurückgehen. Der allgemeine Arbeitsweg war folgender: Die Lösung des Phenolgemisches wird auf etwa 2% verdünnt und mit der ca. 30%igen Ferrisalzlösung in mindestens 20%igem Überschuß (auf das vorhandene Hydrochinon berechnet) oxydiert, das gebildete Chinon dreimal mit dem gleichen Volum Chloroform ausgeschüttelt und diese Chloroformlösung am besten mit einer konzentrierten Natriumhydrosulfitlösung ($Na_2S_2O_4$) reduziert. Das entstandene Hydrochinon befindet sich nunmehr in der wässerigen Schichte und wird dieser nach Abtrennung des Chloroforms und Sättigung mit Kochsalz durch dreimaliges Ausschütteln mit gleichem Volum Äther entzogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Hydrochinon in der Regel bereits fast schmelzpunktsrein und kann von einem geringen Kochsalzgehalt durch Umlösen mit trockenem Äther leicht befreit werden.

Die mit Chloroform ausgeschüttelte Eisenlösung wird ebenfalls mit Kochsalz (oder bei Verwendung von Ferrisulfat als Oxydationsmittel mit Natriumsulfat) gesättigt und das in ihr befindliche Resorzin durch drei- bis viermaliges Ausschütteln mit je dem halben Volum Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ist jedoch meist tief rot oder braun gefärbt, was nur zum Teil auf mit in den Äther übergegangene Eisenverbindungen zurückzuführen ist. Durch Extrahieren dieses Rückstandes mit kochen-

dem Benzol oder namentlich bei größeren Substanzmengen durch Vakuumsublimation oder Destillation läßt sich reines Resorzin daraus gewinnen.

Die Ausbeuten an den isolierten Komponenten schwanken je nach dem gegenseitigen Verhältnis derselben in der ursprünglichen Mischung zwischen ca. 70—90%. Insbesondere ist wenig Resorzin neben viel Hydrochinon nur schwer in reinem Zustand abzutrennen. Die Ursache scheint in einer Einwirkung des Chinons auf Resorzin zu liegen, die in höheren Konzentrationen, als bei der analytischen Hydrochinonbestimmung angegeben, stattfindet. Hierauf weist vor allem die tief rotbraune Färbung der ganzen Flüssigkeit und des ätherischen Resorzinextraktes hin. Wir behalten uns vor, an der Verbesserung dieser präparativen Trennung weiter zu arbeiten.

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen I

Über die Boswellinsäure aus Olibanum (Weihrauchharz)

Von

Karl Beaucourt

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Das Olibanum wurde letztmalig von Tschirch und Halbey[1] im Zuge seiner umfassenden Untersuchungen über die Harze im Jahre 1898 studiert. Die Ergebnisse der Arbeiten früherer Forscher sind kaum von Bedeutung, so daß diesbezüglich auf die geschichtlichen Angaben bei Tschirch und Halbey verwiesen sein mag.

Tschirch und Halbey stellten aus der Droge durch Extraktion mit Alkohol und Eingießen der alkoholischen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser zunächst ein sogenanntes Reinharz her, das auf diese Weise von pflanzlichen Resten, Bitterstoff, Bassorin und Gummi befreit wurde. Dieses Reinharz ließ sich, nach Abblasen des ätherischen Öles mittels Wasserdampfes, durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit 1‰iger Sodalösung in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegen.

Aus der Sodalösung wurde mit Säuren eine einheitliche Harzsäure in Form weißer Flocken abgeschieden, die Boswellinsäure genannt wurde. Sie kristallisierte nur schwer, u. zw. in Sphäriten, bildet ein kristallisierendes Natrium- und Bariumsalz und lieferte, über das Natriumsalz gereinigt, bei der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode Zahlen, die auf die Formel $C_{32}H_{52}O_4$ stimmten. Die Boswellinsäure ließ sich weder azetylieren noch benzoylieren und gab kein Oxim. Die Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Alkali und die Natriumbestimmung im kristallisierten Natriumsalz gaben Werte, die auf das Vorhandensein nur einer Karboxylgruppe im Molekül zu schließen gestatten. Das durch Versetzen einer Lösung des boswellinsauren Natriums mit Bariumhydroxydlösung und Umkristallisieren des Niederschlages aus kochendem absolutem Alkohol in Nadeln erhaltbare Bariumsalz besitzt auf Grund der Bariumbestimmung die Zusammensetzung $(C_{32}H_{51}O_4)_2\,Ba\,.\,2\,(C_{32}H_{52}O_4)$, ein analog gewonnenes amorphes Kupfersalz $(C_{32}H_{51}O_4)_2\,Cu\,.\,2\,(C_{32}H_{52}O_4)$. Der Schmelzpunkt der Säure wird (nach beginnendem Sintern bei 142°) zu 150° angegeben.

[1] Tschirch und Halbey, Arch. Pharmaz. 1898, S. 487; Tschirch, Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 411; Halbey, Inauguraldissertation, Bern 1898, Über das Olibanum.

Der Rückstand der mit 1‰iger Sodalösung erschöpften Reinharzlösung gab jedoch, ebenso wie das Olibanum selbst, eine Verseifungszahl. Es konnte auch nach zwölfstündigem Kochen mit 5%iger alkoholischer Kalilauge daraus eine geringe Menge einer Harzsäure zur Abscheidung gebracht werden, die sich nach Analyse als Boswellinsäure erwies (Schmelzpunkt 142°) und 1—2% des Olibanums beträgt. Der indifferente, an Alkalien nichts mehr abgebende Anteil stellte nach Umfällen aus alkoholischer Lösung eine gelbe, pulverige Masse dar, die bei 62° schmolz, nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und sich weder azetylieren noch benzoylieren ließ. Die Substanz wurde Olibanoresen genannt. Die Verbrennung lieferte Werte, die allerdings für die beigefügte Formel $(C_{14}H_{22}O)_n$ nicht sonderlich stimmen.

Aus der Arbeit von Tschirch und Halbey ergibt sich somit, fürs erste mit ziemlicher Sicherheit, daß im eigentlichen Harzkörper des Olibanums eine einbasische Säure $C_{32}H_{52}O_4$, Boswellinsäure genannt, in freiem Zustand enthalten ist. Für das Vorhandensein eines Esters und die Einheitlichkeit des Olibanoresens hingegen sind teils weniger stichhaltige, teils überhaupt keine Argumente erbracht worden. Bezüglich des Esters gibt dies Tschirch selbst zu.

Ich habe die neuerliche Untersuchung des eigentlichen Harzkörpers des Weihrauchharzes in Angriff genommen und mich vorerst mit der Boswellinsäure beschäftigt.

A. Aufarbeitung der Droge.

Zur Verwendung kam ein „Olibanum electum Ph. A. VIII." von tadelloser Beschaffenheit. Die Aufarbeitung wurde in Anlehnung an die Angaben von Tschirch und Halbey vorgenommen. Die Droge wurde mit 96%igem Alkohol extrahiert, die rotbraun gefärbte alkoholische Lösung filtriert und ihr Rückstand nach Abdestillieren des Alkohols der Wasserdampfdestillation zwecks Abtrennung des ätherischen Öles unterworfen. Selbst bei tagelangem Fortsetzen letzterer Operation war ein vollständiges Aufhören der Öldestillation nicht zu erreichen und es hatte den Anschein, als ob das Öl — wenigstens im letzten Stadium der Destillation — das Produkt einer allerdings geringfügigen Verseifung durch den Wasserdampf sei. Die Wasserdampfdestillation wurde daher zu einer Zeit unterbrochen, zu der die Menge des mit übergehenden ätherischen Öles nur mehr sehr gering und augenscheinlich konstant war. Das wässerige Destillat reagierte schwach sauer. Gegen Ende gingen auch äußerst geringe Mengen einer festen Substanz über Die im Kolben über dem Harzkuchen stehende trübe Flüssigkeit gab schwach saure Reaktion. Sie wurde abgegossen und vernachlässigt. Der Harzkuchen wurde oberflächlich mit Wasser gewaschen, sodann in Alkohol gelöst und die nicht zu konzentrierte

Lösung in sehr feinem Strahle oder noch besser tropfenweise in kräftig gerührtes destilliertes Wasser[2] einfließen gelassen. Die so gewonnene Harzmilch wurde einige Zeit gerührt, dann bei fortgesetztem Rühren vorsichtig mit verdünnter Salzsäure so lange versetzt, bis bei Sistierung des Rührens eine vollständige Koagulation festzustellen war. Auf diese Weise erhält man das ölfreie Reinharz in Form weißer voluminöser Flocken, die sich bald zu größeren Gebilden ballen, dabei eine schmutzig gelblichweiße Farbe annehmen und sich teils am Boden des Gefäßes, teils an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer immer dichter werdenden Masse zusammenlagern. Die Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit höchstens 50° warmem Wasser chlorfrei gewaschen (ist das Waschwasser heißer, so kann es zum teilweisen Schmelzen der Substanz kommen, wodurch ein wirksames Waschen nicht mehr möglich ist) und an der Luft getrocknet. Durch das Umfällen aus Alkohol werden der Bitterstoff und lösliche Salze entfernt, wobei die kolloide Verteilung des Harzes in Form der Harzmilch dieses Reinigungsverfahren zu einem sehr wirkungsvollen gestaltet. Um diese Verteilung des Harzes zu erreichen, wurde das ätherische Öl vor der Fällung so weitgehend als irgend möglich entfernt, da sich im gegenteiligen Fall beim Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser teilweise klebrige gelbe Harzklümpchen abscheiden. Das Umfällen des Harzes wurde wiederholt, bis das Filtrat farblos war und nicht mehr bitter schmeckte (vollständige Entfernung des Bitterstoffes). Nach dem Trocknen der Substanz, erst an der Luft und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure, stellt diese eine fast farblose, leichte, pulverige Masse dar, die beim Reiben stark elektrisch wird, welch letztere Eigenschaft verhältnismäßig große Verluste beim Hantieren bedingt.

Zwecks Abtrennung der Boswellinsäure wurde das Reinharz in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit 1%iger Kalilauge bei jedesmaligem kräftigem und anhaltendem Schütteln erschöpfend behandelt. T s c h i r c h und H a l b e y verwendeten zum Ausziehen der Säure 1‰ige Sodalösung; nur durch Anwendung dieses überaus langwierigen Ausschüttlungsverfahrens konnten kaum trennbare Emulsionen hintangehalten werden. Sie trennten die Boswellinsäure übrigens auch durch wiederholtes Kochen des Reinharzes (bzw. des in Natronlauge Unlöslichen) mit 10%iger Natronlauge am Rückflußkühler, bis bei jedesmaligem nachfolgendem Behandeln des ungelösten harzartigen Anteiles mit viel Wasser kein Natriumsalz mehr in Lösung ging (Flocken beim Ansäuern), sowie durch Schütteln der ätherischen Reinharzlösung mit „ganz konzentrierter" Natronlauge, was schließlich nach längerer Zeit zur Umwandlung der ätherischen Schicht in eine schwerflüssige kristalli-

[2] Bei Gegenwart von Elektrolyten findet teilweise Koagulation statt.

nische Masse führte. Die erste Ausschüttlung, seltener auch noch die zweite, bewirkte meist eine dicke Emulsion, die aber äußerst leicht durch sukzessive Zugabe von festem Ätzkali, bis nach tüchtigem Schütteln und kurzem Stehen eine rasche Scheidung der Schichten erfolgte, behoben werden konnte. Die alkalische Schichte war erst dunkelrotbraun gefärbt, wurde beim weiteren Ausschütteln immer heller, schließlich gelb und zuletzt farblos; in demselben Maße ging auch die ursprünglich rotbraune Farbe der ätherischen Lösung in ein reines Gelb über. Als die ätherische Lösung an die 1%ige Kalilauge nichts mehr abgab (Flocken beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit, Farblosigkeit derselben allein ist nicht maßgebend), wurde diese mit Wasser alkalifrei gewaschen und zur weiteren Aufarbeitung beiseite gestellt.

Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden nun ihrerseits behufs Entfernung mitgerissener neutraler Anteile mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser nicht mehr gefärbt war und nur einen unbedeutenden Verdunstungsrückstand hinterließ. Vor dem Ausfällen der Säure muß die Harzseifenlösung vom Äther vollständig befreit werden, um dabei die Entstehung klebriger, nur langsam festwerdender, harzartiger Massen zu verhindern, was zweckmäßig durch Stehenlassen in mäßiger Wärme unter langsamem Rühren geschieht, da Durchblasen von Gasen wegen des überaus starken Schäumens mit Unannehmlichkeiten verbunden ist. Nun wurde die Harzseifenlösung unter Rühren mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei sich die Boswellinsäure als schmutzigweiße, gallertartige Masse abschied; gleichzeitig war ein schwach saurer Geruch wahrzunehmen. Die Flüssigkeit samt dem Niederschlag wurde sodann unter zeitweiligem Rühren am Wasserbad erwärmt, wodurch sich dieser dichter lagerte und wohl infolgedessen auch gelblich färbte und eine leicht filtrier- und auswaschbare grobpulverige Beschaffenheit annahm. Die Säure wurde noch warm abgesaugt und mit Wasser chlorfrei gewaschen. Nach dem Trocknen war die so gewonnene rohe Boswellinsäure ein schwach gelbliches, leichtes amorphes Pulver, das nur einen kaum merkbaren Geruch aufwies. Sie schmolz bei 150—151° zu einer sehr viskosen, lichtbräunlichgelben Masse, nachdem schon bei 142° Sintern eintrat. Auf Grund der Verbrennungszahlen und der Äquivalentgewichtsbestimmung [3] ergibt sich, daß die Rohsäure in geringem Maße, offenbar durch Oxydationsprodukte, verunreinigt war.

B. Hochvakuumdestillation der Rohsäure.

Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$.

L. Ruzicka und Meyer [4] hatten durch Hochvakuumdestillation des amerikanischen Kolophoniums zu 90% ein De-

[3] Siehe im Experimentellen Teil.
[4] Helv. chim. Acta 5, 1922, S. 315.

stillat erhalten, aus dem nach einigem Umkristallisieren die Hälfte an reiner kristallisierter Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ zu gewinnen war. Diese Autoren konnten auch feststellen, daß diese Abietinsäure als Diterpenderivat sehr leicht der Isomerisation durch Hitze und Einwirkung starker Mineralsäuren anheimfällt. Die auf obige Weise gewonnene rohe Boswellinsäure wurde nun auch durch Destillation im Hochvakuum zu reinigen versucht. Eine eventuelle analoge Isomerisierung durch die erhöhte Temperatur wäre dabei vorerst ohne Belang gewesen, wenn es nur gelungen wäre, eine einheitliche, wohldefinierbare und kristallisierte Säure zu gewinnen.

Es ergab sich jedoch, daß auch durch Anwendung des Hochvakuums der Siedepunkt nicht unter den Zersetzungspunkt der Substanz gedrückt werden konnte. Das braungelbe Destillat besaß den typischen Geruch nach verbrennendem Weihrauch und bestand neben einem sauren Anteil überwiegend aus einem Gemenge indifferenter Substanzen. Aus der Lösung der letzteren in Äther-Alkohol 1 : 1 konnte ein Rohkristallisat abgeschieden werden, das nach einmaligem Umkristallisieren rein weiß war und dessen Menge 34% der angewandten Boswellinsäure betrug. Nach Reinigung durch wiederholtes Umfällen der ätherischen Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol schmolz der Körper, der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach der Formel $C_{30}H_{48}$ zusammengesetzt ist, bei 126—127°. Die Mutterlauge vom Rohkristallisat gab aus Äther-Alkohol nur mehr harzige, gelb bis braun gefärbte Massen, aus denen sich durch Auskochen mit Alkohol und Abkühlen der Lösung, nach Abtrennung einer Zwischenfraktion, zwei weitere Fraktionen mit Fp. 53—55°, C = 86·95%, H = 11·40% und mit Fp. 59—63°, C = 84·72%, H = 10·91% herausarbeiten ließen, die nicht kristallisierten. Die nächstfolgenden Fraktionen waren schon gelb gefärbt, schließlich bräunlich und hatten einen schwachen terpenartigen Geruch. Es liegen in allen diesen Präparaten zweifellos kaum trennbare Gemische von sauerstoffhaltigen Substanzen vor, welche daher vernachlässigt wurden.

Der saure Anteil, der sich in einer Ausbeute von etwas mehr als 5% der angewandten Menge Rohsäure im Destillat fand, gab, nach Reinigung über das schwer lösliche Bariumsalz, eine amorphe, nicht zur Kristallisation neigende Harzsäure vom Fp. 95—98°, welche bei der Verbrennung Werte lieferte, die scharf auf die Formel der Boswellinsäure stimmen. Auf diese Substanz wird in einer späteren Abhandlung noch zurückzukommen sein.

Im Ausfriergefäß, das während der Destillation auf —70 bis —80° gehalten wurde, fanden sich eine stark saure wässerige und über dieser eine ölige, terpenartig und zugleich brenzlich riechende Flüssigkeit. Die Säure wurde als Essigsäure identifiziert.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$[5], nach seiner empirischen Zusammensetzung zu den Triterpenen gehörig, ist ein neuer Vertreter dieser Reihe. In der Literatur sind bis jetzt nur vier feste Verbindungen $C_{30}H_{48}$ beschrieben. *d*-*α*-Amyrilen[6], nach einem Vorschlag von Zinke[7] wohl besser als *d*-*α*-Amyren benannt, aus dem *α*-Amyrin $C_{30}H_{49}.OH$ des Elemiharzes durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten, Fp. 134—135° und $[\alpha]_D = +109{\cdot}48°$ (in 4%iger Benzollösung), *β*-Amyren[6], analog aus *β*-Amyrin gewonnen, Fp. 175—178° und $[\alpha]_D = +112{\cdot}19°$ (in ca. 1½%iger Benzollösung), *l*-*α*-Amyren[6], aus *α*-Amyrin durch Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyds entstanden, Fp. 193—194° und $[\alpha]_D = -104{\cdot}9°$ (in ca. 1%iger Benzollösung) und endlich Lupeylen[8], aus Lupeol $C_{30}H_{49}.OH$ (neben *α*- und *β*-Amyrin im Bresk enthalten) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid gebildet, Fp. 173—174° und $[\alpha]_D = +27{\cdot}5°$ (2·46 *g* in 25 cm^3 Chloroform). Zinke und Unterkreuter[9] konnte aus dem *β*-Dammaroresen Tschirchs[10] durch Extraktion mit Äther in der Kälte und Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol einen kristallinischen Körper $C_{30}H_{48}$ zur Abscheidung bringen, der unscharf bei 150° schmolz (Sintern bei 165°) und nach diesen Autoren möglicherweise ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe, jedenfalls aber kein Individuum war.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure des Weihrauchharzes vom Fp. 126—127° kommt bezüglich dieses Kennpunktes dem *d*-*α*-Amyren Vesterbergs mit Fp. 134 bis 135° nahe und es konnte trotz der Konstanz des Schmelzpunktes meines Produktes die Möglichkeit der Identität der beiden Substanzen namentlich deshalb nicht ohneweiters von der Hand gewiesen werden, da die Schmelzpunkte höhermolekularer Harzbestandteile gegen nur geringfügige Verunreinigungen im weitestgehendem Maße empfindlich sind und eine Entfernung letzterer oft nur durch wiederholtes Umkristallisieren erreicht werden kann, was naturgemäß mit sehr bedeutenden Materialverlusten verbunden ist. Die Bestimmung des optischen Drehvermögens, die für meine Substanz $[\alpha]_D^{18{\cdot}5} = +183°$ in ca. 4%iger Benzollösung und $[\alpha]_D^{18{\cdot}5} = +225{\cdot}2°$ in ca. 1·7%iger Chloroformlösung ergab, sowie die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchung[11], die über Veranlassung des Herrn Pro-

---

[5] Diese Formel ist sehr wahrscheinlich, jedoch nicht eindeutig bewiesen, da der zugehörige Alkohol bzw. ein analysenreines Derivat bis jetzt nicht bekannt sind, deren Analysenzahlen eine einwandfreie Ausschaltung der immerhin auch möglichen Formel $C_{30}H_{46}$ gestatten würde.

[6] Vesterberg, Ber. D. ch. G. *24*, 1891, S. 3834; *20*, 1887, S. 1244; *23*, 1890, S. 3186; vgl. auch Matthes und Rohdich, Ber. D. ch. G. *41*, 1908, S. 19.

[7] Monatsh. Chem. *42*, 1921, S. 439, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *130*, 1921, S. 439.

[8] Vesterberg und Nöjd, Ber. D. ch. G. *49*, 1926, S. 660; Nöjd, Arch. Pharm. und Ber. D. pharm. G. *265*, 1927, S. 381; Chem. Centr. 1927, II, S. 441.

[9] Monatsh. Chem. *39*, 1918, S. 675, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *127*, 1918, S. 676.

[10] Tschirch und Glimmann, Arch. Pharmaz. *34*, 1896, S. 585.

[11] Siehe im Experimentellen Teil.

fessor Dr. Alfred Himmelbauer Herr cand. phil. Alfred Schinner vom Mineralogischen Institut der Universität Wien auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle Dank sagen möchte, schließen eine Identität dieser beiden Substanzen einwandfrei aus.

Über den Chemismus der Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ kann an Hand der bis jetzt ermittelten Tatsachen kaum etwas Sicheres ausgesagt werden. Beim Vergleich der empirischen Formel ergibt sich für den Kohlenwasserstoff ein Verlust von $C_2H_4O_4$. Ob die Entstehung der Essigsäure in diese Reaktionsrichtung gehört oder Produkt einer Nebenreaktion ist, muß dahingestellt bleiben, obwohl sie unter der Annahme, daß ein Mol Boswellinsäure ein Mol Essigsäure abspaltet, in annähernd 40%iger Ausbeute d. Th. gefunden wurde, was mit der ermittelten Ausbeute von 42% d. Th. an rohem Kohlenwasserstoff gut übereinstimmen würde.

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß erhöhter Temperatur aus Harzsäuren ist schon öfters beobachtet worden. Aus Abietinsäure[12] (ebenso aus den aus isomeren Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ bestehenden amerikanischen Kolophonium[13]) entstehen so durch Dekarboxylierung Abieten $C_{19}H_{30}$ und Abietin $C_{19}H_{28}$ (bzw. Gemische von Isomeren). Ruzicka und Schinz[14] konnten feststellen, daß beim Erhitzen ihrer Abietinsäure auf 300° während 8 Stunden 30% Neutralkörper entstehen und daß von den gleichzeitig auftretenden gasförmigen (bzw. dampfförmigen) Zersetzungsprodukten Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Wasser, Methan und Wasserstoff die Menge der beiden ersteren 0·27 Mole beträgt. Aus den gefundenen Zahlen folgerten diese Autoren, daß die Umwandlung nicht nach dem einfachen Schema von Levy[15] für Kolophonium bzw. Virtanen[16] für

$$C_{19}H_{29}.COOH \xrightarrow{\text{I}} \underset{\text{Abieten}}{C_{19}H_{30}} + CO_2$$

$$C_{19}H_{29}.COOH \xrightarrow{\text{II}} \underset{\text{Abietin}}{C_{19}H_{28}} + CO + H_2O$$

die Pinabietinsäure, für welche bloß Gleichung II in Betracht gezogen wird, vor sich gehen kann. Den dabei ermittelten Mengen von Kohlendioxyd (Maß für die Abietenbildung

---

[12] Ruzicka und Meyer, Helv. chim. Acta *5*, 1922, S. 315.

[13] Bischoff und Nastvogel, Ber. D. ch. G. *23*, 1890, S. 1919; Easterfield und Bagley, Journ. Chem. Soc. London *85*, 1904, S. 1238; Levy, Z. ang. Chem. *18*, 1905, S. 1739; Ber. D. ch. G. *39*, 1906, S. 3043; *40*, 1907, S. 3658; Schwalbe, Z. ang. Chem. *18*, 1905, S. 1852; Henze, Ber. D. ch. G. *49*, 1916, S. 1622.

[14] Helv. chim. Acta *6*, 1923, S. 833.

[15] Ber. D. ch. G. *39*, 1906, S. 3043.

[16] Liebigs Ann. *424*, 1921, S. 166.

nach I) bzw. Kohlenmonoxyd und Wasser (Maß für die Abietinbildung nach II) wird nachstehende Reaktionsfolge mehr gerecht:

$$2\,C_{19}H_{29}.COOH \xrightarrow[-H_2O]{III} \begin{matrix} C_{19}H_{29}.CO \\ \\ C_{19}H_{29}.CO \end{matrix} \!\!>\!O \xrightarrow{IV} \begin{matrix} C_{19}H_{28} + CO_2 \\ \\ C_{19}H_{30} + CO \end{matrix}$$

Aus Lävopimarsäure[17] bildet sich beim Erhitzen das gleiche Gemisch von Abieten und Abietin wie aus der Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium, da der Dekarboxylierung Isomerisierung der Lävopimarsäure zu Säuren der Abietinsäuregruppe vorausgeht. Dextropimarsäure[18] zersetzt sich bei 300° langsamer als Abietinsäure, wobei — im Gegensatz zur Abietinsäure — vorwiegend Dextropimarin $C_{19}H_{28}$ entsteht, das auch bei der Destillation des entsprechenden Säurechlorides im Vakuum auftritt.

Diese Dekarboxylierungskohlenwasserstoffe Abieten bzw. Abietin und Dextropimarin sind nach Ruzicka und Mitarbeiter gegen Brom in Schwefelkohlenstoff und Kaliumpermanganat in Azeton stark ungesättigt und die Molekularrefraktion zeigte 2 bzw. 3 Doppelbindungen an.

Aus der Pinabietinsäure Aschans[19] hat Virtanen[20] durch Vakuumdestillation des Säurechlorids gemäß der Gleichung V

$$V \qquad C_{19}H_{29}COCl = C_{19}H_{28} + CO + HCl$$

den Kohlenwasserstoff Pinabietin erhalten, der auch durch direktes Erhitzen der Pinabietinsäure selbst nach (II) entsteht und gegen Kaliumpermanganat in Sodalösung und Brom in Chloroform bei ca. —15° vollkommen gesättigt ist. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom auf Pinabietin substituierend, was neben anderen Kriterien (Sulfurierung, Nitrierung) zur Annahme führte, daß in dieser Verbindung ein aromatischer Ring enthalten sei.

Die Reaktionsfolge V konnte von Ruzicka und Schinz[21] auch für das Abietinsäurechlorid verwirklicht werden. Unter den Destillationsprodukten fehlte Abieten $C_{19}H_{30}$ vollständig.

Schließlich wurde von Ruzicka, Steiger und von Schinz[22] auch bei den amorphen Säuren des Manilakopals

---

[17] Ruzicka, Balas und Vilim, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 458.

[18] Ruzicka und Balas, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 875; vgl. auch Ruzicka und Schinz, Helv. chim. Acta *6*, 1923, S. 833.

[19] Liebigs Ann. *424*, 1921, S. 117.

[20] Liebigs Ann. *424*, 1921, S. 150.

[21] l. c.

[22] Helv. chim. Acta *9*, 1926, S. 962.

und von Ruzicka und Hosking[23] bei der kristallisierten Agathen-disäure $C_{20}H_{30}O_4$ des Kauri- und Manilakopals Dekarboxylierung (vielleicht auch schon teilweise Dehydrierung) unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Monokarbonsäuren beim höheren Erhitzen beobachtet.

An Hand des hier angeführten Tatsachenmaterials wäre die Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ durch Abspaltung von je 2 Molekülen Kohlenmonoxyd und Wasser glatt ableitbar. Da nun aber die Boswellinsäure nach Tschirch und Halbey eine Monokarbonsäure ist, was mit meinen Titrationen der Rohsäure übereinstimmt, darf diese Annahme nicht gemacht werden.

Ich habe mich vorerst bemüht, den Sättigungszustand des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure, der sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt, gegen Kaliumpermanganat in Azeton jedoch sehr beständig erwies, festzustellen. Aus allen diesbezüglich angestellten Versuchen ergab sich, daß in dessen Molekül bloß eine Doppelbindung nachweisbar ist. Der Kohlenwasserstoff nahm in Amylätherlösung[24] bei Gegenwart von Platinschwarz selbst bei ca. 60° und nach Aktivieren des Katalysators nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz[25] nur ein Mol Wasserstoff auf. Auch mit Platinoxyd nach Adams[26] in warmer Amylätherlösung konnte nur die einer Doppelbindung entsprechende Wasserstoffaufnahme bewirkt werden und die Titration mit Benzopersäure nach Nametkin und Mitarbeiter[27] läßt auch nur eine Doppelbindung erkennen.

Damit im Einklang steht das Ergebnis der Bromtitration in Schwefelkohlenstofflösung bei —5°. Es wurde bis zum allerdings verhältnismäßig kurzen Bestehenbleiben der Gelbfärbung nur um ein geringes weniger an Brom verbraucht als die Theorie verlangt, obwohl schon bedeutend früher Bromwasserstoffentwicklung erfolgte. Nach dem Verschwinden der Gelbfärbung konnte ein weiterer Bromverbrauch unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung festgestellt werden. Offenbar folgt der Bromaddition an die Doppelbindung Bromwasserstoffabspaltung in solchen Richtungen, daß weitere Bromanlagerung aus konstitutiven Gründen nicht mehr so leicht erfolgt. Möglicherweise findet auch Substitution statt. Die Reaktionslösung wurde im zerstreuten Tageslicht verdunsten gelassen. Am nächsten Tag war eine amorphe, violette und durchscheinende Masse entstanden. Beim Anreiben derselben mit Alkohol, worin

---

[23] Liebigs Ann. *469*, 1929, S. 147.

[24] Eisessig, der sich bei der katalytischen Hydrierung als zweckmäßigstes Lösungsmittel erwies, konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in diesem Mittel nicht verwendet werden.

[25] Ber. D. ch. G. *54*, 1921, S. 113.

[26] Adams und Shriner, Journ. Amer. Chem. Soc. *45*, 1923, S. 2171.

[27] J. prakt. Chem. [2] *112*, 1925, S. 169, und *115*, 1927, S. 63.

sie schwer löslich war, trat Umwandlung in eine gelb bis gelborange gefärbte Substanz ein; gleichzeitig ging langsam Bromwasserstoff weg. Aus dieser Substanz wurden aus Äther-Alkohol zwei gelbbraun gefärbte, amorphe Fraktionen gewonnen, deren unscharfe Schmelzpunkte und Bromgehalte auf das Vorliegen eines Gemenges schließen lassen. In einer Brom-Bromwasserstoffatmosphäre nahmen sie eine dunkelviolette Farbe an, um beim Verweilen an Luft und Licht unter Bromwasserstoffentwicklung in Produkte vom früheren Aussehen überzugehen. Dieses Farbenspiel darf wohl als Halochromieerscheinung gedeutet werden. Weitere Versuche zur Isolierung eines Bromadditionsproduktes verliefen gleichfalls negativ. Zinke und Mitarbeiter[28] hatten durch pyrogene Destillation des Amyrinbenzoates unter Abspaltung von Benzoesäure die Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ beobachtet, der sich zwar nicht rein isolieren ließ, indessen aber durch ein schön kristallisiertes Dibromid charakterisiert werden konnte. Vesterberg[29] hatte aus den Amyrinazetaten durch Bromeinwirkung nur Monobromsubstitutionsprodukte erhalten und deshalb die Ansicht ausgesprochen, daß den Amyrinen $C_{30}H_{49}.OH$, im Gegensatz zu den Terpenen und Cholesterin, jedenfalls keine hervortretenden ungesättigten Eigenschaften zukommen. Daraus würde folgen, daß für die Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$, die mit den Amyrinen in konstitutivem Zusammenhang stehen, nur eine Doppelbindung zu erwarten ist.

Vor ganz kurzer Zeit veröffentlichten jedoch Ruzicka, Huyser, Pfeiffer und Seidel[30] sehr bemerkenswerte Ergebnisse von Versuchen über den Sättigungszustand der Amyrine und des Lupeols. Bei den Amyrinen $C_{30}H_{49}.OH$ konnte unter sehr energischen Bedingungen bei Gegenwart von Platinoxyd keine Wasserstoffaufnahme festgestellt werden und auch bei der Einwirkung von Benzopersäure war nur ein Verbrauch von weniger als einem halben Atom Sauerstoff erfolgt, was für eine hexazyklische Struktur dieser Verbindungen sprechen würde. Bei der Bestimmung der Molekularrefraktion, die an einem analysenreinen Gemenge der Amyrene $C_{30}H_{48}$ (aus dem Gemisch von α- und β-Amyrin bei der Wasserabspaltung gewonnen) bei 38° durchgeführt werden konnte, wurden Werte gefunden, die auf dreifach ungesättigte und daher tetrazyklische Verbindungen schließen lassen. Auch die Gelbfärbung der Amyrine in Chloroformlösung mit Tetranitromethan weist auf deren ungesättigte Natur hin. Damit wollen diese Autoren die Frage, ob in den Amyrinen zwei oder vielleicht nur eine Doppelbindung zugegen sind, einstweilen allerdings noch offenlassen. Das Lupeol, das in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxyd ein Mol

---

[28] Monatsh. Chem. *42*, 1921, S. 439, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *130*, 1921, S. 439.

[29] Ber. D. ch. G. *23*, 1890, S. 3186.

[30] Liebigs Ann. *471*, Juni 1929, S. 21.

Wasserstoff unter Bildung von Dihydro-lupeol aufnahm, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr gab, wird vorläufig als pentazyklisch einfach ungesättigte Verbindung angesehen.

Im Anschluß an diese Arbeit habe ich das Dihydroprodukt[31] des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure auf sein Verhalten gegen Tetranitromethan geprüft. In der Tat trat in Chloroformlösung auch hier Gelbbraunfärbung ein.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure kann auch im Hinblick auf die neuesten Angaben von Ruzicka und Mitarbeiter über die Amyrine bezüglich seines Verhaltens bei Reaktionen auf ungesättigte Verbindungen mit den Amyrenen in Parallele gestellt werden.

Die weiter vorzunehmenden Untersuchungen werden vorerst darauf gerichtet sein müssen, den aromatischen Grundkörper des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ durch Dehydrierung zu finden und die Boswellinsäure näher zu charakterisieren, namentlich deren Basizität nochmals einwandfrei festzustellen und Aufschluß über die Natur der restlichen zwei Sauerstoffatome zu gewinnen. Die Reindarstellung der Säure in größerer Menge, namentlich in kristallisiertem Zustand, scheint nach diesbezüglich unternommenen, nur orientierenden Versuchen nicht so leicht zu erreichen zu sein, wie es nach den Ausführungen von Tschirch und Halbey zu erwarten wäre. Um Erfahrungen über die Leistungsfähigkeit bekannter Methoden zur Konstitutionsermittlung an Kohlenwasserstoffen der Triterpenreihe an leichter zugänglicherem Material zu gewinnen, wurden auch die Amyrene in Untersuchung genommen; damit im Zusammenhang soll auch das Verhalten der kristallisierten (Elemolsäure[32]) und amorphen Säuren des Elemiharzes bei erhöhter Temperatur und deren Dehydrierung studiert werden. Ich bitte, mir diesen Gegenstand für einige Zeit überlassen zu wollen.

Experimenteller Teil.

Rohsäure.

Die nach dem unter A) näher beschriebenen Verfahren gewonnene Rohsäure besaß Fp. 150—151° (beginnendes Sintern bei 142°).

3·293 *mg* Substanz gaben 2·93 *mg* H_2O, 9·18 *mg* CO_2
3·207 *mg* „ „ 2·86 *mg* H_2O, 8·97 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{32}H_{52}O_4$: H 10·04, C 76·80%.
Gef.: H 9·96, 9·98, C 76·03, 76·28%.

[31] Nach der katalytischen Hydrierung aus der Reaktionslösung isoliert. Durch Umkristallisieren aus Äther-Alkohol konnte es jedoch nur auf einen sehr unscharfen, jedoch konstanten Fp. von 112—120° (beginnendes Schmelzen bzw. vollständige Klärung der Schmelze) gebracht werden und dürfte daher ein Gemisch Isomerer vorstellen.

[32] Lieb und Schwarzel, Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *133*, 1924, S. 51.

Titration 0·3233 *g* Substanz (100 *cm*³ neutralisierter Alkohol, Phenolphthalein), 0·2832 *g* (Alkaliblau 6 B) verbrauchten 6·42, 5·66 *cm*³ Säure, 1 *cm*³ = 0·1003 *mg* H·.

Molekulargewicht, berechnet für $C_{31}H_{51}O_2$. COOH: 500·6.

Gef. für eine einbasische Säure: 506, 503.

Hochvakuumdestillation.

Die Substanz, die als leichtes Pulver beim Evakuieren verstäubte, wurde anfangs in Pastillen gepreßt in den Destillationskolben eingebracht, später aber vorerst bei gewöhnlichem Druck ca. 1 Stunde im Ölbad auf 160° bis zur Bildung einer viskosen Schmelze erhitzt, wobei etwas Wasser abgespalten wurde und erst dann der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Die siedende Flüssigkeit warf sehr große Blasen, so daß durch einen kleinen eingebauten Glasperlendephlegmator die Gefahr des Überspritzens abgewendet werden mußte. Bei 175° und 0·02 *mm* Hg trat das erste Destillat in Form von Tropfen auf. Das Vakuum in der Apparatur wurde mit steigender Temperatur nach und nach schlechter, um bei 245° Badtemperatur, wo Nebelbildung und reichliche Gasentwicklung erfolgte, einen konstanten Wert anzunehmen (0·2 *mm* Hg). Auf 245° wurde zunächst erhalten, bis die Erscheinung der Nebelbildung abgeklungen war, und erst dann zwecks Erreichung einer besseren Destillationsgeschwindigkeit die Temperatur auf 260° gesteigert. Der Druck ging nun auch bei dieser Temperatur schließlich auf den ursprünglichen Wert zurück. Es konnte die Erfahrung gewonnen werden, daß die Ausbeute an dem kristallisierten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ besser wird, wenn die Temperatur des Luftbades nicht über 260° gesteigert wird; dafür wird aber im Destillat auch weniger Säure gefunden. In dem auf — 80° gekühlten Ausfriergefäß setzte sich eine weiße, kristallinische Masse ab, die bei gewöhnlicher Temperatur aromatisch-brenzlich riechende Tröpfchen darstellte. Die Destillation von 28 *g* Rohsäure dauerte so z. B. 5½ Stunden. Das Destillat wurde nun mit Äther aus der Vorlage herausgelöst, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zwecks Abtrennung des ätherischen Öls der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat besaß auch den typischen Geruch des Weihrauches, enthielt aber sehr wenig Öl, so daß auf eine Untersuchung verzichtet werden mußte. Der Rückstand wurde in ätherischer Lösung mit 10%iger Kalilauge erschöpfend ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde mit Wasser alkalifrei gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dem nach Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand ließ sich durch Lösen desselben in der eben ausreichenden Menge Äther-Alkohol 1 : 1 in der Hitze und nachherigem Abkühlen und teilweisem Verdunsten des Äthers eine in haarfeinen Nädelchen kristallisierende Substanz gewinnen, die nach Wiederholung dieser Operationen den Fp. 118—119° aufwies. Aus 28 *g* Rohsäure

wurden so 9·6 *g* dieses Körpers erhalten, das sind 34% der angewandten Säure und nach der Gleichung

$$C_{32}H_{52}O_4 - (C_2H_4O_4) \longrightarrow C_{30}H_{48}$$

42% d. Th. Die Substanz fällt aus ätherischer Lösung durch Zufügen des gleichen Volumens Alkohols alsbald in kristallisierter Form aus. Nach etlichem Umfällen lag der Schmelzpunkt bei 126—127°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Außer Äther-Alkohol wurde noch in heißem Eisessig ein Mittel gefunden, aus dem der Körper sich kristallinisch abscheidet. Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig und leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4·464 *mg* Substanz (Fp. 124) gaben 4·60 *mg* H_2O, 14·50 *mg* CO_2
3·650 *mg* „ (Fp. 124) „ 3·65 *mg* H_2O, 11·42 *mg* CO_2
3·445 *mg* „ (Fp. 126) „ 3·65 *mg* H_2O, 11·14 *mg* CO_2
3·428 *mg* „ (Fp. 126) „ 3·61 *mg* H_2O, 11·085 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{30}H_{48}$: H 11·85, C 88·15%.
„ „ $C_{30}H_{46}$: H 11·40, C 88·60%.
Gef.: H 11·54, 11·60, 11·85, 11·78%.
„ C 88·59, 88·45, 88·22, 88·27%.

Molekulargewicht nach Rast. 0·422 *mg*, 0·376 *mg* Substanz (Fp. 126°): 4·080 *mg*, 3·600 *mg* Kampfer; $\Delta t = 13·0°$, 12·8°.

Ber. für $C_{30}H_{48}$: 408·5
„ „ $C_{30}H_{46}$: 406·5.
Gef.: 396, 406.

Molekulargewicht ebullioskopisch in Benzol. 0·2651 *g* Substanz (Fp. 126°), $K = 32$;

	cm^3	Δt	M gefunden
1.	5·38	0·382°	413
2.	6·05	0·344°	408
3.	6·38	0·328°	406
4.	6·78	0·303°	414
5.	7·08	0·289°	415

Aus der Mutterlauge des Rohkristallisates schieden sich beim weiteren Verdunsten der Lösung nur mehr ölige, harzartig erstarrende Massen ab. Beim langsamen Verdunsten bzw. raschen Abkühlen der kalt bzw. heiß gesättigten alkoholischen Lösung gelang es, feste nicht kristallisierende Substanzen fraktionsweise zu isolieren, die aber nicht einheitlich waren.

Die aus dem Destillat isolierte Rohsäure begann bei 72° zu sintern und schmolz sehr unscharf zwischen 78 und 84°. Sie wurde zwecks Reinigung in 1%iger Natronlauge gelöst und in der Hitze mit Barytwasser versetzt, bis keine Vermehrung des dabei auftretenden Niederschlages mehr erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde das Bariumsalz gewaschen, abgesaugt und getrocknet. Die fein gepulverte Substanz wurde zur Gewinnung der freien Säure in Alkohol suspendiert und mit Salzsäure behandelt, die alkoholische Lösung in Wasser gegossen und dieser

Vorgang einmal wiederholt. Zur Analyse wurde noch einmal aus Alkohol umgefällt. Nach dem Trocknen schmolz die Substanz zwischen 95 und 98°, nachdem schon bei 80° Sintern erfolgte.

3·998 *mg* Substanz gaben 3·59 *mg* H_2O, 11·27 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{32}H_{52}O_4$: H 10·04, C 76·80%.
Gef.: H 10·05, C 76·88%.

Die im Ausfriergefäß enthaltene inhomogene Flüssigkeit wurde unter Zuhilfenahme von Wasser und Azeton in einen Kolben gespült, mit Bariumkarbonat neutralisiert und die flüchtigen neutralen Anteile mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat besaß terpenartigen Geruch, enthielt aber nur sehr wenig Öl und wurde daher vernachlässigt. Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde von überschüssigem Bariumkarbonat und geringen Mengen harziger Substanz durch Filtration getrennt. Das etwas gelblich gefärbte Filtrat war nach zweimaligem Ausschütteln mit Äther farblos; nach Entfernung des gelösten Äthers wurde es auf 250 cm^3 gebracht. In 25 cm^3 wurde der Bariumgehalt zu 0·1552 *g* Barium ermittelt; es wurden daher insgesamt 1·552 *g* Barium zur Salzbildung verbraucht. Beim Ansäuern trat saurer, etwas ätherischer Geruch auf, jedoch keine Spur einer Trübung: wasserunlösliche Säuren sind daher ausgeschlossen. 200 cm^3 der Bariumsalzlösung wurden am Wasserbad bis zur Kristallisation eingeengt. Die Kristalle wurden umkristallisiert, getrocknet und analysiert.

0·1937 *g* Substanz gaben 0·1767 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $(CH_3COO)_2Ba$: Ba 53·78; $(HCOO)_2Ba$: Ba 60·41%.
Gef.: Ba 53·68%.

Aus dem aus der Mutterlauge gewonnenen Bariumsalz wurde mittels Phosphorsäure die Säure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit titrierter Lauge neutralisiert und zur Trockene verdampft. Aus dem Laugenverbrauch waren für essigsaures Natrium 0·708 *g* zu erwarten und der Abdampfrückstand wog 0·70 *g*. Er wurde in 17½ cm^3 heißem 96%igem Alkohol gelöst, die aus dieser Lösung gewonnenen Kristalle mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

3·103 *mg* Substanz gaben 2·703 *mg* Na_2SO_4
5·391 *mg* „ „ 4·681 *mg* Na_2SO_4.

Ber. für $CH_3.COONa$: Na 28·04%.
„ „ $H.COONa$: Na 33·82%.
Gef.: Na 28·20, 28·12%.

Aus dem Gesamtbariumgehalt der Lösung von 1·552 *g* Barium würde sich, unter der Annahme, daß ein Mol Boswellinsäure ein Mol Essigsäure bei der Destillation abspaltet, eine Ausbeute an Essigsäure von 40·4% der Theorie berechnen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$.

Optisches Drehvermögen. $[\alpha]_D^{18\cdot5}$ in zirka 4%iger Benzollösung $= +183^0$.

0·03875 *g* Substanz, 1·0340 *g* Benzol $\alpha_D^{18\cdot5} = +6\cdot06^0$, $d = 0\cdot88226$, $l = 1\,dm$, $[\alpha]_D^{18\cdot5} = +183^0$.

0·04124 *g* Substanz, 0·97586 *g* Benzol $\alpha_D^{18\cdot5} = +6\cdot83^0$, $d = 0\cdot88297$, $l = 1\,dm$, $[\alpha]_D^{18\cdot5} = +183^0$.

$[\alpha]_D^{22}$ in zirka 1·7%iger Chloroformlösung $= +225\cdot2^0$.

0·03309 *g* Substanz, 1·8449 *g* Chloroform $\alpha_D^{22} = +5\cdot91^0$, $d = 1\cdot4631$, $l = 1\,dm$, $[\alpha]_D^{22} = +225\cdot2^0$.

Kristallographischer Befund. „Die vorgelegten Kristalle entsprechen wahrscheinlich der Symmetrie der Stufe V des monoklinen Kristallsystems (prismatische Klasse nach Groth). Sie sind dünntafelig entwickelt und durchwegs in der Richtung der *b*-Achse gestreckt, wobei das Endflächenpaar (001) bei weitem über das verkümmerte Querflächenpaar (100) überwiegt.

Beobachtete Flächen: (001), (100), (110), $(10\bar{1})$ und die dazugehörigen Gegenflächen.

Beobachtete Winkel (Mittel aus 10 Messungen):

		von	bis
(100) : (001)	82° 12′	81° 26′	82° 54′
(100) : $(10\bar{1})$	52° 1′	50° 52′	53° 4′
(100) : (110)	65° 28′	—	—
(110) : $(\bar{1}10)$	49° 4′	48° 16′	49° 56′

Aus diesen Messungen ergibt sich ein mittleres Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1\cdot4037 : 1 : 2\cdot4816,$$

$$\beta = 97^0\,48'.$$

Die Kristalle sind optisch positiv und stark doppelbrechend, entsprechend den am Pulfrichschen Totalrefraktometer bestimmten Brechungsquotienten für monochromatisches Natriumlicht.

$$\alpha_{Na} = 1\cdot5586\,;\ \gamma_{Na} = 1\cdot6111.$$

Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ ist daher 0·0548. Der mittlere Brechungsquotient β konnte am Totalrefraktometer nicht bestimmt werden; jedoch gelang es durch Einbetten in verdünntes Kaliumquecksilberjodid einen mittleren Brechungsquotienten $\beta = 1\cdot5868$ zu bestimmen, der auch mit den in Annäherung berechneten (Annahme: $2V = 90^0$) recht gut übereinstimmt ($\beta = 1\cdot5860$). Der Achsenwinkel ist sehr groß, gegen 90°, wobei die Achsenebene zur Symmetrieebene senkrecht steht und mit der Endfläche (001) einen Winkel von rund 16° einschließt.

Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die untersuchte Substanz durchaus keine kristallographische Ähnlichkeit mit den von H. Bäckström[33] beschriebenen Kristallen von *α*-Amyrilen aufweist."

Bestimmung des Sättigungszustandes.

Die Substanz erwies sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt, gegen Kaliumpermanganat in Azetonlösung jedoch weitgehend beständig.

Die quantitative Bestimmung der Doppelbindungen mit Benzopersäure ergab das Vorhandensein einer Äthylenbindung im Molekül. Die Benzopersäurelösung wurde nach Hibbert und Burt[34] hergestellt, die Ausführung der Bestimmung nach Namitkin und Mitarbeiter vorgenommen.

0·4112 *g* Substanz verbrauchten in 40 Stunden bei 15° eine 16·15 cm^3 Natriumthiosulfatlösung (1 cm^3 = 0·0008089 *g* 0) entsprechende Menge Benzopersäure.
0·2857 *g*, 0·3045 *g* Substanz verbrauchten in 50 Stunden bei 9—10° eine 16·33, 17·44 cm^3 Natriumthiosulfatlösung (1 cm^3 = 0·0008073 *g* 0) entsprechende Menge Benzopersäure.

Ber. für $C_{30}H_{48}$ 1 ⌐: 16 *g* aktiver Sauerstoff pro Mol.

Gef.: 12·98 *g* aktiver Sauerstoff pro Mol., 18·85 *g* 18·89 aktiver Sauerstoff pro Mol.

Katalytische Hydrierung nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz.

1·3223 *g* Substanz nahmen, in 50 cm^3 Amyläther gelöst, bei Gegenwart von 0·2 *g* Platinmohr in 8 Stunden nach zweimaligem Aktivieren des Katalysators 72·2 cm^3 Wasserstoff bei 0° und 760 *mm* Hg auf. Berechnet für $C_{30}H_{48}$ 1 ⌐: 72·5 cm^3. Neuerliches Aktivieren und Erwärmen der Lösung auf ca. 60° hatte keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr zur Folge.

Abgelesenes Volumen: 82 cm^3, feucht, $t = 22°$, $p = 746$ *mm* (21°).

0·9179 *g* Substanz nahmen, in 35 cm^3 Amyläther gelöst, bei Gegenwart von 0·5 *g* Platinmohr in ca. 6 Stunden nach zweimaligem Aktivieren des Katalysators 52·5 cm^3 Wasserstoff bei Normalbedingungen auf. Berechnet für $C_{30}H_{48}$ 1 ⌐ : 50·4 cm^3.

Abgelesenes Volumen: 60 cm^3, feucht, $t = 24·5°$, $p = 751·3$ *mm* (23·5°).

Katalytische Hydrierung mit Platinoxyd nach Adams.

0·9082 *g* Substanz nahmen, in 50 cm^3 Amyläther gelöst, bei ca. 60° in Gegenwart von 0·3037 *g* Platinoxyd in ca. 3 Stunden 100·7 cm^3 Wasserstoff bei 0° und 760 *mm* Hg auf.

Abgelesenes Volumen: 115 cm^3, feucht, $t = 24·5°$, $p = 750·8$ *mm* (22°).

Im Kontrollversuch verbrauchten 0·3038 *g* desselben Katalysators 52·6 cm^3 bei 0° und 760 *mm* Hg.

Abgelesenes Volumen: 60 cm^3, feucht, $t = 24°$, $p = 750·3$ *mm* Hg (22·5°).

Für die Hydrierung wurden daher 100·7 — 52·6 = 48·1 cm^3 Wasserstoff bei 0° und 760 *mm* Hg verbraucht.

Berechnet für $C_{30}H_{48}$ 1 ⌐: 49·82 cm^3.

---

[33] Z. Krystallogr. *14*, 1888, S. 545.
[34] Journ. Amer. Chem. Soc. *47*, 1925, S. 2242.

Bromtitration: 1·2978 *g* Substanz wurden in 70 cm^3 gereinigtem und trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung auf —5° abgekühlt und mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, die im cm^3 0·1453 *g* Brom enthielt, titriert. Bis zum Eintritt der Gelbfärbung wurden 3·45 cm^3 Bromlösung verbraucht. Gegen Schluß der Titration trat Bromwasserstoffentwicklung ein.

Ber. für $C_{30}H_{48}$ 1 ⌐: 0·5078 *g* Br.
Gef.: 0·5015 *g* Br.

Die Reaktionslösung wurde im zerstreuten Tageslicht verdunsten gelassen. Dabei entstand eine amorphe dunkelviolette Masse, die sich beim Anreiben mit Alkohol unter Bromwasserstoffabspaltung in eine gelb bis gelborange gefärbte pulverige Substanz verwandelte. Sie wurde dann in siedendem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich war, aufgenommen. Die beim Abkühlen und Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Substanz wurde aus Äther-Alkohol fraktioniert, zu kristallisieren versucht, wobei jedoch nur amorphe, nicht einheitliche Massen erhalten werden.

Fraktion I: Bräunlichgelb gefärbt, Fp. zirka 66°.
0·1946 *g* Substanz gaben 0·0474 *g* AgBr.
Gef.: Br 10·37%.

Fraktion II: Hellgelb gefärbt, Fp. zirka 60°.
0·1966 *g* Substanz gaben 0·0346 *g* AgBr.
Gef.: Br 7·49%.

Die Mutterlauge von Fraktion II gab beim Verdunsten lackartige Massen.

Auch durch Auskochen des Bromierungsproduktes mit Alkohol und Behandlung des dabei Ungelösten mit Essigester konnte kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden.

Die Kinetik der Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure

Von

Friedrich Pollak

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Wenn Bromsäure und Bromwasserstoffsäure zusammengebracht werden, so reagieren sie miteinander unter Bildung von Brom und Wasser. Die Kinetik dieses Vorganges ist bereits öfters untersucht worden, genauer von Judson und Walker[1], insbesondere aber von Skrabal und Weberitsch[2]. Diese Arbeiten zeigten, daß der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

$$BrO_3' + 5\,Br' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O \qquad (1)$$

bestimmende Vorgang eine Reaktion vierter Ordnung ist, entsprechend dem Zeitgesetz

$$-\frac{d\,[BrO_3']}{d\,t} = k\,[BrO_3']\,[Br']\,[H^{\cdot}]^2. \qquad (2)$$

Dies macht wahrscheinlich, daß es sich um den primären Vorgang

$$BrO_3' + Br' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow HBrO_2 + HBrO \qquad (3)$$

handelt, wobei Skrabal und Weberitsch die Frage offen lassen, ob dieser primäre Vorgang oder die ihm folgende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, und die zweite Möglichkeit für die wahrscheinlichere halten. Daß die Oxydation des Br'-Ions primär zu HBrO erfolgt, ist bereits von W. C. Bray[3] als äußerst wahrscheinlich gefunden worden, während die Annahme, daß $HBrO_2$ das primäre Reduktionsprodukt der Bromsäure ist, eine quantitative Deutung gekoppelter Oxydationsreaktionen mit Bromsäure als Aktor gestattet[4]. Dann sind aber als Folgereaktionen zu (3) die Vorgänge

$$HBrO_2 + Br' + H^{\cdot} \rightarrow 2\,HBrO \qquad (4)$$

$$HBrO + Br' + H \rightarrow Br_2 + H_2O \text{ (dreimal)} \qquad (5)$$

anzunehmen, deren Hinzutreten die Reaktion (1) hervorruft. Die Einwirkung eines oxydablen Stoffes auf Bromsäure wird im allgemeinen bereits nach sehr kurzer Zeit als mit (1) gekoppelte und

[1] W. Judson und J. W. Walker, Journ. Chem. Soc. London *73*, 1898, S. 410.

[2] A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. Chem. *36*, 1915, S. 211; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *124*, 1915, S. 211.

[3] Z. physikal. Chem. *54*, 1906, S. 463.

[4] R. Luther und N. Schilow, Z. physikal. Chem. *46*, 1903, S. 777.

außerdem autokatalysierte Reaktion verlaufen, da als schließliches Reduktionsprodukt von $HBrO_3$ und auch von Br_2 Bromwasserstoffsäure auftritt. Die Ursache hiefür ist in der Einwirkung des vorletzten Reduktionsproduktes, der HBrO, auf die oxydablen Stoffe zu suchen. Wenn man aber die Reaktion derart leitet, daß HBrO möglichst schnell, u. zw. ohne HBr-Bildung, aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, dann entfällt bei gekoppelten Reaktionen die Autokatalyse und die Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure verläuft nicht nach der Bruttoreaktion (1), sondern nach

$$BrO_3' + 2\,Br' + 3\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,HBrO. \qquad (6)$$

Dies läßt sich sehr einfach durch die Anwesenheit einer ausreichenden Menge von Phenol erzielen, mit welchem HBrO in der gewünschten Weise reagiert. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, einiges über den Ablauf der Reaktion zwischen $HBrO_3$ und HBr bei Gegenwart von Phenol zu erfahren.

Der Vergleich der Formel (6) mit (1) zeigt sofort, daß es sich hier um ein bedeutend einfacheres System handelt, insbesondere auch vom Standpunkte der Messung des Fortschreitens der Reaktion, da HBrO nicht in meßbaren Mengen auftritt und die Abnahme der $HBrO_3$-Menge ohne weitere Vorbereitung durch jodometrische Titration verfolgt werden kann. Anderseits war von vornherein in Betracht zu ziehen, daß die Anwesenheit des Phenols ungewollte Nebenwirkungen hervorrufen kann, und daher zunächst einmal die Einwirkung von Bromsäure auf Phenol allein zu untersuchen. Diese muß im Gegensatz zu anderen Oxydationsreaktionen der Bromsäure nach der sehr einfachen Gleichung

$$BrO_3' + n\,H^{\cdot} + \text{Phenol} \rightarrow X + y\,H_2O \qquad (7)$$

verlaufen, worin X für die zunächst nicht definierten aus dem Phenol entstehenden Produkte steht. Die Kenntnis dieser Produkte ist aber für die vorliegende Untersuchung, bei welcher es sich nur um die Feststellung störender Einflüsse vom Standpunkte der Kinetik handelte, nicht notwendig, wofern zwei Bedingungen erfüllt sind, erstens, daß diese Produkte die jodometrische Analyse nicht stören, zweitens, daß die Reaktion (7) neben der Hauptreaktion (6) sehr langsam verläuft und daher tatsächlich nur zu Korrekturzwecken berücksichtigt werden muß. Beide Bedingungen waren unter den herrschenden Versuchsbedingungen in ausreichendem Maße erfüllt. Insbesondere zeigte es sich, daß die Reaktionsprodukte zwar mit Jodwasserstoff reagieren und ein starkes Nachbläuen der austitrierten Lösungen bewirken, doch erfolgt dieses so langsam, daß bei nur einigermaßen schnellem Arbeiten die Schärfe der Titration nicht beeinträchtigt wird. Störend wirken nur die Verfärbungen, die das Phenol selbst bei der Jodstärke hervorruft, eine Schwierigkeit, die durch Übung und durch Einhaltung stets gleicher Bedingungen (Titration bei künstlicher Beleuchtung mit Tageslichtlampe) bald

überwunden werden konnte. Ferner kann die Reaktion nur bis zu einem verhältnismäßig geringen Umsatz verfolgt werden, da die Reaktionsprodukte des Phenols eine recht intensive gelbrote Farbe zeigen, die das Titrieren, sei es mit oder ohne Stärkezusatz, bald unmöglich macht.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung, die ganz analog wie die später zu besprechenden Hauptversuche angestellt wurde, sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt. Die Konzentrationen der reagierenden Molekelarten sind in Grammformelgewichten im Liter angegeben, die Zeiten in Minuten, alle Untersuchungen sind bei 25° C ausgeführt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	[Phenol].10^3	[H$^+$].10^3	Zeit	[BrO_3'].10^3	$\varkappa.10^2$	
1 (71)	28·75	249·12	0	0·85		
			2878	0·71	3·37	
2 (69)	28·75	249·17	0	1·69		
			1425	1·56	3·18	
3 (67)	28·67	248·44	0	3·37		
			770	3·22	3·19	
4 (65)	28·70	248·66	0	3·36		
			726	3·23	3·13	Mittel: 3·22
5 (83)	143·62	245·87	0	0·84		
			723	0·70	2·98	
6 (77)	143·83	250·62	0	1·71		
			306	1·57	2·95	
7 (62)	143·74	246·57	0	3·20		
			91	3·11	3·34	
8 (63)	143·95	246·92	0	3·20		
			151	3·06	3·30	
9 (78)	143·05	249·25	0	3·39		
			158	3·26	2·98	Mittel: 3·11
10 (98)	288·07	246·57	0	0·86		
			376	0·70	3·20	
11 (90)	287·09	245·74	0	1·72		
			194	1·55	3·11	
12 (61)	287·93	246·61	0	3·18		
			91	3·02	3·36	
13 (96)	287·86	246·39	0	3·43		
			90	3·27	3·08	Mittel: 3·19
14 (64)	287·19	492·62	0	3·18		
			61	2·79	3·12	

Wie man sieht, sind die Konzentrationen von Phenol und H$^+$-Ion groß gegenüber den laufenden Konzentrationen von BrO_3' und können daher bei der Auswertung der Versuche als praktisch konstant angesehen werden. Es ergab sich, daß sich unter dieser Voraussetzung die Versuche darstellen lassen durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d\,[BrO_3']}{dt} = -\frac{d\,(A-x)}{dt} = \varkappa'(A-x) = \varkappa\,[\text{Phenol}]\,[H^+]^2.(A-x) \quad (8)$$

bzw. integriert

$$\varkappa' = \varkappa [\text{Phenol}] [H^{\cdot}]^2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}. \qquad (9)$$

Die in der Tabelle verzeichneten $\varkappa$-Werte sind nach der integrierten Gleichung (9) berechnet. Sie stimmen recht gut überein und es ist keine Abhängigkeit von irgendeiner der Konzentrationen zu erkennen. Aus den angegebenen und einer Reihe weiterer, hier nicht verzeichneter Versuche wurde als wahrscheinlichster Wert

$$\varkappa = 3{\cdot}2 \,.\, 10^{-2}$$

verwendet. Die Gleichungen (8) und (9) zeigen, daß diese Reaktion in dem untersuchten Intervall in bezug auf Phenol und BrO_3' erster Ordnung ist, während die $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration mit der zweiten Potenz einzuführen ist. Dieses letztere Resultat ist nicht ohneweiters verständlich, es ist vielleicht so zu erklären, daß auch diese Reaktion eigentlich durch Br' katalysiert verläuft und eine äußerst kleine und daher konstante Gleichgewichtskonzentration von Br'-Ionen ständig vorhanden ist. Doch ist die Aufklärung dieses Umstandes für den Zweck der vorliegenden Untersuchung nebensächlich. Ebenso ist es hier ohne Bedeutung, daß bei weiterem Fortschreiten der Reaktion die $\varkappa$-Werte ein langsames Ansteigen zeigen, da die bedeutend schneller verlaufende Hauptreaktion stets innerhalb der hier angeführten Zeitintervalle zur Beobachtung gelangte.

Die Untersuchung der Hauptreaktion wurde nur auf die Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit von den Konzentrationen des BrO_3' und des Br' erstreckt. Die $H^{\cdot}$-Ionen waren bei sämtlichen Versuchen in nahezu gleicher, u. zw. sehr großer Konzentration anwesend, die somit als praktisch konstant angesehen werden durfte. Dies letztere gilt auch von der Phenolkonzentration, doch wurden Serien mit verschiedenen Phenolkonzentrationen durchgeführt. Zur Verwendung gelangten reinste Merck sche Reagenzien: $KBrO_3$, KBr und H_2SO_4. Phenol wurde durch Destillation gereinigt, hierauf im Dunklen unter Wasser aufbewahrt und die Lösung nur dann verwendet, wenn die Phenolschicht vollkommen weiß erschien. Von den Stammlösungen wurden mittels geeichter Pipetten bestimmte Mengen in Meßkolben von ca. 250 cm^3 Inhalt gemischt, u. zw. zunächst ohne den $KBrO_3$-Anteil. Mit Wasser wurde aufgefüllt, so daß nur noch ungefähr für die $KBrO_3$-Lösung Raum war. Der so beschickte Meßkolben wurde dann längere Zeit (mindestens eine Stunde) im Thermostaten gehalten, ebenso die $KBrO_3$-Stammlösung und das destillierte Wasser. Der Thermostat, mit Gas geheizt, wurde auf einer Temperatur von $25{\cdot}00 \pm 0{\cdot}04^0$ C gehalten und Versuche, bei denen die Schwankungen größer waren, verworfen. Wenn alle Lösungen die Thermostaten-Temperatur angenommen hatten, wurde mittels einer vorgewärmten Pipette die $KBrO_3$-Lösung in das Reaktionsgemisch eingebracht, even-

tuell das nötige Wasser, schnell kräftig geschüttelt und möglichst rasch an dem nach Bürettenart in 0·1 cm^3 geteilten Meßkolbenhals das Lösungsvolumen abgelesen. Sofort wurde dann die erste Probe mittels einer vorgewärmten Pipette gezogen und in angesäuerte KJ-Lösung einfließen gelassen, wodurch die Reaktion unterbrochen wurde. Die Zeitmessung erfolgte mittels einer genauen Stoppuhr mit Doppelzeiger. Die Zeitmessung dürfte die größte Fehlerquelle gebildet haben, u. zw. deshalb, weil die Reaktion ziemlich schnell verläuft und die Ablaufzeit der Pipetten daher schon ins Gewicht fällt. Es stellte sich schließlich als das Beste heraus, den Zeitpunkt, wenn der Pipettenbauch eben entleert war, als Zeitpunkt der Messung zu fixieren. Durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern 2-normaler Schwefelsäure und 2 Tropfen gesättigter Ammonmolybdatlösung wurde die Jodausscheidung vollständig gemacht und mit 0·01-normaler Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärke titriert. Die Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer wurden aus dem Titer der Stammlösungen und dem Reaktionsvolumen berechnet, besondere Versuche zeigten, daß dies sehr genau möglich ist. Die Zeitmessung begann jedoch erst mit der ersten Probe[5].

Eine exakte und alle Einzelheiten der Vorgänge darstellende Auswertung der Versuche ist, abgesehen von den mathematischen Schwierigkeiten, mit Rücksicht auf das vorläufig nicht ausreichende Versuchsmaterial nicht möglich. Doch kann das Wesentlichste auch mit Näherungsmethoden recht gut dargestellt werden.

Man muß annehmen, daß auch bei der Reaktion (7) das erste Reaktionsprodukt der Bromsäure $HBrO_2$ ist. Man hat es dann mit einem System zweier gekoppelter Reaktionsfolgen zu tun, für welches folgende Reaktionsgleichungen gelten:

$$HBrO_3 + HBr \rightarrow HBrO_2 + HBrO \quad (10)$$

$$HBrO_2 + HBr \rightarrow 2\,HBrO \quad (11)$$

$$HBrO_2 + \text{Phenol} \rightarrow X + HBrO \quad (12)$$

$$HBrO_3 + \text{Phenol} \rightarrow X' + HBrO_2. \quad (13)$$

Sind nun k_0, k_1, k_2, k_3 der Reihenfolge nach die Geschwindigkeitskoeffizienten (mit welchen bereits der praktisch konstante Ausdruck $[H^{\cdot}]^2$ vereinigt ist), ferner A, B, D die Anfangskonzentrationen von $HBrO_3$, HBr und Phenol, die von $HBrO_2 = 0$, schließlich x, y, z, u der Reihe nach die Anzahl der Umsetzungen der in den Reaktionsgleichungen stehenden Mengen in der Volumeinheit, so gelten die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{d(x+u)}{dt} = k_0\,(A-x-u)\,(B-x-y) + k_3\,(A-x-u)\,(D-z-u) \quad (14)$$

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_0\,(A-x-u)\,(B-x-y) + k_1\,(B-x-y)\,(x-y-z+u) \quad (15)$$

[5] Bis zu diesem Augenblick verliefen etwa 2 bis 2½ Minuten.

$$\frac{d(x+u)-d(y+z)}{dt} = k_0\,(A-x-u)\,(B-x-y) + k_3\,(A-x-u)\,(D-z-u) - k_1\,(B-x-y)\,(x-y-z+u) - k_2\,(x-y-z+u)\,(D-z-u). \tag{16}$$

Macht man nun die Annahme, daß die Konzentration der sehr reaktionsfähigen $HBrO_2$ gegenüber den anderen Konzentrationen sehr klein und während langer Zeiten praktisch konstant bleibt, setzt man weiters $x+y=\xi$, $x+u=\eta$, sowie für die sich sehr wenig ändernde Größe $(D-z-u)$ die Bezeichnung D', so erhält man den Ausdruck

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{|k_0\,(B-\xi)+k_3D'|\;|k_1(B-\xi)+k_2D'|}{(B-\xi)\,|2k_0k_1(B-\xi)+(k_0k_2+k_1k_3)\,D'|}. \tag{17}$$

Wenn man diese Gleichung integriert und für kleinen Umsatz vereinfacht, so erhält man schließlich den Ausdruck

$$\xi = \frac{1+(P+Q)\,N}{1+2\,(P+Q)\;N+4\,PQN^2}\cdot 2\eta. \tag{18}$$

Hierin bedeutet:

$$P=\frac{k_2}{2k_1},\quad Q=\frac{k_3}{2k_0},\quad N=\frac{D'}{B}.$$

Der Ausdruck (18) ist in die den Beobachtungsdaten entsprechende Gleichung (14), jetzt

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0\,(A-\eta)\;(B-\xi) + k_3\,(A-\eta)\,D' \tag{19}$$

geschrieben, einzusetzen.

Hätte die Anwesenheit von Phenol keine andere Wirkung als das Abfangen von HBrO, so wären k_2 und k_3 und daher auch P und Q gleich Null und $\xi = 2\eta$. Dann wäre statt (19) die einfache Gleichung

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0\,(A-\eta)\;(B-2\eta) \tag{20}$$

zu verwenden. Rechnet man nach dieser letzten Gleichung, so erhält man für k_0 keine konstanten Werte, was auf Grund der Tatsache einer selbständigen Reaktion zwischen $HBrO_3$ und Phenol vorauszusehen ist. Die Werte der Konstanten P und Q sind zunächst unbekannt. Auf Grund des analogen Charakters der Reaktionen (10) und (13) einerseits, der Reaktionen (11) und (12) anderseits, ferner der Analogie der beiden Reaktionsfolgen (10) + (11) und (13) + (12) ist für eine erste Näherung die Annahme gestattet, daß die Werte von P und Q nahezu gleich sind. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der, daß HBr und Phenol in voneinander praktisch unabhängigen Reaktionsfolgen oxydiert werden. Es ist also in erster Näherung so zu rechnen, daß man mittels des früher bestimmten Wertes $\varkappa$ den durch Phenol bewirkten Umsatz von $HBrO_3$ von dem beobachteten Gesamtumsatz abzieht.

Gleichung (19), als Differenzengleichung geschrieben, lautet:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = k_0\ (A-\eta)_m\ (B-\xi)_m + k_3\ (A-\eta)_m D'. \tag{21}$$

Es ist jetzt $(A-\eta)_m = \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right)$ und der auf die Phenolreaktion entfallende Umsatz während des Zeitintervalls Δt:

$$k_3 \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right) D'\ \Delta t.$$

Hierin ist $k_3 = \varkappa . [H']^2$.

Unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichung (6) ergibt sich für die HBr-Reaktion allein folgende Differenzengleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} - k_3 D' \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right) = k_0 \left(A - \frac{\Delta\eta}{2}\right) \left[B - (\Delta\eta - k_3 \left[A - \frac{\Delta\eta}{2}\right] D' \Delta t)\right]. \tag{22}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden nun aus einer Anzahl von Versuchen k_0-Werte berechnet, wobei die B-Werte zur Zeit der ersten Probe aus den berechneten Anfangswerten nach Gleichung $\xi = 2\eta$ bestimmt wurden. Für die Korrekturrechnung, um die es sich hier handelt, kommt der hiedurch begangene Fehler nicht in Betracht. Auf diese Weise ergaben sich nachstehende k_0-Werte:

Durchschnittliche Phenolkonzentration:

0·0287	Mol/Liter	$k_0 = 4{\cdot}45$
0·1437	„	$k_0 = 4{\cdot}60$
0·2871	„	$k_0 = 4{\cdot}85.$

Mit diesen Werten berechnet sich beziehungsweise:

$$Q = 0{\cdot}000225,\ 0{\cdot}000217,\ 0{\cdot}000206,$$

wenn die H'-Ionen-Konzentration ziemlich genau 0·25 normal ist. Dieselben Werte ergeben sich nach dem früher dargelegten Unabhängigkeitsprinzip auch für die P-Werte. Die Werte von P und Q wurden zu einer Neuberechnung der B-Werte zur Zeit der ersten Messung verwendet, es ergaben sich nur geringfügige Verschiebungen und dementsprechend waren auch die wie früher berechneten Werte für k_0 fast durchwegs dieselben wie früher. Diese k_0-Werte sind in den Tabellen aufgenommen.

In diesen Tabellen bedeuten die Bezeichnungen im Kopfe jedes Versuches: $A = [BrO_3']$, $B = [Br']$, $H = [H']$, $K = [K']$, $D = [\text{Phenol}]$, alles (in Grammformelgewichten $\times 10^3$) im Liter. Für die starken Elektrolyte ist vollständige Dissoziation angenommen. Die eingeklammerten k_0-Werte sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

Tabelle 2.

1.

$A = 0{\cdot}858$ $H = 250{\cdot}74$
$B = 1{\cdot}690$ $K = 2{\cdot}547$
$D = 28{\cdot}78$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·834	—
60·81	0·578	4·25
99·17	0·485	4·35
138·44	0·414	4·44
179·01	0·362	4·24

Mittel: 4·32

2.

$A = 0{\cdot}849$ $H = 249{\cdot}64$
$B = 3{\cdot}382$ $K = 4{\cdot}231$
$D = 28{\cdot}81$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·816	—
14·03	0·668	4·49
28·93	0·549	4·48
44·30	0·457	4·43
60·15	0·381	4·50

Mittel: 4·48

3.

$A = 0{\cdot}844$ $H = 247{\cdot}78$
$B = 6{\cdot}714$ $K = 7{\cdot}557$
$D = 28{\cdot}59$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·806	—
6·23	0·658	4·99
12·23	0·555	4·51
17·30	0·485	4·38
22·63	0·421	4·51

Mittel: 4·60

4.

$A = 1{\cdot}709$ $H = 250{\cdot}12$
$B = 1{\cdot}685$ $K = 3{\cdot}394$
$D = 28{\cdot}71$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·667	—
22·28	1·459	4·23
40·16	1·342	4·29
62·05	1·236	4·36
80·95	1·169	4·22
100·80	1·112	(3·89)
120·23	1·070	(3·61)

Mittel: 4·27

5.

$A = 1{\cdot}688$ $H = 249{\cdot}41$
$B = 3{\cdot}356$ $K = 5{\cdot}043$
$D = 28{\cdot}78$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·619	—
7·32	1·478	4·01
14·64	1·338	4·85
21·84	1·233	4·42
28·54	1·146	4·57
36·82	1·056	4·54
44·12	0·989	4·36

Mittel: 4·46

6.

$A = 1{\cdot}706$ $H = 249{\cdot}95$
$B = 6{\cdot}737$ $K = 8{\cdot}442$
$D = 28{\cdot}69$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·610	—
5·61	1·376	4·42
8·79	1·266	4·40
11·96	1·166	4·51

Mittel: 4·44

7.

$A = 3{\cdot}379$ $H = 249{\cdot}51$
$B = 1{\cdot}678$ $K = 5{\cdot}058$
$D = 28{\cdot}79$

t	$A - \eta$	k_0
0	3·322	—
14·80	3·053	4·35
29·55	2·884	4·38
44·97	2·770	4·38
59·35	2·700	4·19
73·53	2·654	(3·87)
89·36	2·617	(3·78)

Mittel: 4·32

8.

$A = 3{\cdot}392$ $H = 250{\cdot}64$
$B = 3{\cdot}378$ $K = 6{\cdot}770$
$D = 28{\cdot}77$

t	$A - \eta$	k_0
0	3·308	—
2·06	3·214	4·44
3·91	3·137	4·44
5·96	3·055	4·63
7·85	2·985	4·62

Mittel: 4·53

Tabelle 3.

1.

$A = 0{\cdot}853$ $H = 245{\cdot}43$
$B = 1{\cdot}673$ $K = 2{\cdot}527$
$D = 143{\cdot}36$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·828	—
39·82	0·639	4·30
80·57	0·512	4·53
119·18	0·431	4·43
159·47	0·367	4·62

Mittel: 4·47

2.

$A = 0{\cdot}858$ $H = 245{\cdot}97$
$B = 3{\cdot}354$ $K = 4{\cdot}212$
$D = 143{\cdot}68$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·814	—
15·27	0·657	4·42
30·00	0·540	4·55
45·35	0·446	4·64
60·17	0·375	4·62

Mittel: 4·56

3.

$A = 0{\cdot}855$ $H = 246{\cdot}07$
$B = 6{\cdot}711$ $K = 7{\cdot}566$
$D = 143{\cdot}74$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·784	—
5·41	0·673	4·32
10·76	0·577	4·56
15·85	0·500	4·53
20·11	0·446	4·53

Mittel: 4·48

4.

$A = 1{\cdot}726$ $H = 246{\cdot}34$
$B = 1{\cdot}680$ $K = 3{\cdot}406$
$D = 143{\cdot}90$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·678	—
19·83	1·478	4·37
40·18	1·332	4·54
60·32	1·226	4·65
59·96	1·151	4·46
79·85	1·091	4·49
99·53	1·041	4·86

Mittel: 4·56

5.

$A = 1{\cdot}712$ $H = 250{\cdot}00$
$B = 3{\cdot}369$ $K = 5{\cdot}081$
$D = 143{\cdot}48$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·618	—
8·54	1·425	4·85
15·82	1·302	4·54
23·95	1·180	4·81
31·98	1·082	4·71
39·95	1·004	4·44
48·04	0·930	4·80

Mittel: 4·69

6.

$A = 1{\cdot}714$ $H = 246{\cdot}21$
$B = 6{\cdot}715$ $K = 8{\cdot}428$
$D = 143{\cdot}82$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·598	—
2·03	1·482	(5·76)
4·94	1·365	4·55
7·96	1·259	4·48
11·04	1·156	4·81
14·71	1·052	4·61

Mittel: 4·61

7.

$A = 3{\cdot}423$ $H = 246{\cdot}05$
$B = 1{\cdot}678$ $K = 5{\cdot}100$
$D = 143{\cdot}73$

t	$A - \eta$	k_0
0	3·326	—
14·77	3·065	4·24
29·79	2·885	4·56
45·26	2·767	4·38
61·48	2·678	4·74
75·30	2·623	4·98
89·72	2·580	(5·11)

Mittel: 4·58

8.

$A = 3{\cdot}421$ $H = 245{\cdot}63$
$B = 3{\cdot}350$ $K = 6{\cdot}771$
$D = 143{\cdot}49$

t	$A - \eta$	k_0
0	3·273	—
4·27	3·092	4·52
8·11	2·954	4·55
12·14	2·838	4·18
16·19	2·724	4·70
20·40	2·621	4·72

Mittel: 4·53

Tabelle 4.

1.

$A = 0{\cdot}857$ $H = 245{\cdot}80$
$B = 1{\cdot}676$ $K = 2{\cdot}533$
$D = 287{\cdot}17$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·830	—
25·31	0·681	4·86
49·42	0·580	4·82
74·41	0·501	4·90
99·40	0·439	4·89

Mittel: 4·87

2.

$A = 0{\cdot}868$ $H = 246{\cdot}31$
$B = 3{\cdot}359$ $K = 4{\cdot}228$
$D = 287{\cdot}76$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·832	—
14·57	0·663	4·80
28·47	0·544	4·78
41·60	0·456	4·81
56·52	0·378	4·80

Mittel: 4·80

3.

$A = 0{\cdot}860$ $H = 245{\cdot}89$
$B = 6{\cdot}708$ $K = 7{\cdot}568$
$D = 287{\cdot}28$

t	$A - \eta$	k_0
0	0·798	—
5·09	0·677	4·91
9·96	0·583	4·84
14·75	0·506	4·75
19·70	0·435	5·02

Mittel: 4·88

4.

$A = 1{\cdot}706$ $H = 245{\cdot}07$
$B = 1{\cdot}671$ $K = 3{\cdot}378$
$D = 286{\cdot}31$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·672	—
16·09	1·485	4·75
31·31	1·351	4·97
46·33	1·257	4·54
62·85	1·167	5·09
77·04	1·109	4·77
91·47	1·056	5·18

Mittel: 4·88

5.

$A = 1{\cdot}729$ $H = 245{\cdot}95$
$B = 3{\cdot}355$ $K = 5{\cdot}084$
$D = 287{\cdot}34$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·641	—
8·94	1·440	4·69
15·69	1·317	4·75
23·81	1·191	4·83
31·46	1·091	4·88
39·82	1·001	4·78
49·05	0·917	4·74

Mittel: 4·78

6.

$A = 1{\cdot}710$ $H = 245{\cdot}64$
$B = 6{\cdot}701$ $K = 8{\cdot}411$
$D = 286{\cdot}98$

t	$A - \eta$	k_0
0	1·576	—
3·19	1·430	4·76
6·13	1·308	4·95
8·88	1·215	4·49
12·04	1·111	4·93
15·21	1·017	5·06
18·33	0·943	4·45

Mittel: 4·77

7.

$A = 3{\cdot}420$ $H = 245{\cdot}44$
$B = 1{\cdot}674$ $K = 5{\cdot}093$
$D = 286{\cdot}75$

t	$A - \eta$	k_0
0	3·348	—
12·15	3·088	4·69
23·80	2·912	4·94
35·93	2·782	5·02
49·12	2·684	4·79
61·05	2·617	4·79
73·29	2·558	(5·64)

Mittel: 4·85

8.

$A = 3{\cdot}427$ $H = 245{\cdot}82$
$B = 3{\cdot}353$ $K = 6{\cdot}780$
$D = 287{\cdot}19$

t	$A - \eta$	k_0
0	3·291	—
3·56	3·130	4·61
6·35	3·011	5·00
9·38	2·899	4·86
12·34	2·808	4·54
15·30	2·722	4·79
18·87	2·629	4·76

Mittel: 4·76

Diese Tabellen enthalten die nach einer großen Reihe anderer mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Versuche, die der Festlegung der Zahlenwerte dienen sollten. Sie zeigen vor allem, daß innerhalb der einzelnen Versuche im allgemeinen kein „Gang" besteht, daß ferner auch innerhalb jeder Tabelle keine Abhängigkeit von irgendwelchen Konzentrationseinflüssen erkennbar ist. Das deutliche Abfallen der k_0-Werte in den Versuchen 4 und 7 der Tabelle 2 erklärt sich daraus, daß bei dieser kleinen Phenolkonzentration die Voraussetzung ihrer Konstanz nicht mehr zutrifft. Deutlich ist ferner die Verschiedenheit der Mittelwerte von k_0 für die drei Phenol-Konzentrationen. Sie beweist, daß die Annahme $P = Q$, also unabhängiger Verlauf von HBr- und Phenol-Oxydation nicht zutreffend ist, daß vielmehr Reaktionskopplung vorliegt, was zu erwarten war. Eine einfache Überlegung ergibt sich, daß P größer als Q sein muß. Über die Größe der Einzelwerte k_1 und k_2 läßt sich natürlich nichts aussagen, doch sind sie als Geschwindigkeitskoeffizienten der schnell verlaufenden Folgereaktionen sicher viel größer als die entsprechenden k_0 und k_3. Daß aber die Verhältnisse P und Q in erster Näherung als gleich angenommen werden dürfen, ist nach der Analogie der Reaktionen (10) und (11), bzw. (12) und (13) plausibel. Eine Berechnung oder selbst Schätzung von P soll vorläufig nicht versucht werden.

In bezug auf die Reaktion zwischen $HBrO_3$ und HBr gestatten die vorstehenden Versuche folgendes auszusagen: Die Reaktion läßt sich durch Zugabe einer ausreichenden Phenolmenge so führen, daß sie nach (6) verläuft. Das zeigt der Faktor 2η in der Gleichung (18). Daß die Reaktion als ein Teil der Reaktion (1) angesehen werden muß, ergibt die Betrachtung des Zahlenwertes von k_0. Nach dem früher Gesagten muß als sicher angenommen werden, daß in k_0 noch der Faktor $[H']^2$ enthalten ist, der von Konzentrationseinflüssen freie Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (6) ergibt sich daher erst nach Division durch das Quadrat der H'-Ionenkonzentration. Diese war bei allen Versuchen rund 0·25 normal. Nun ist der Wert von k_0 mittels der hier verwendeten Rechenmethoden zu hoch gefunden worden, u. zw. um so mehr, je größer die Phenolkonzentration ist. Extrapoliert man daher auf unendlich kleine Phenolkonzentration, so wird man vielleicht einen Wert $k_0 = 4{\cdot}1$ annehmen dürfen. Das ergibt für die genannte H'-Ionenkonzentration einen „wahren" Geschwindigkeitskoeffizienten ca. 66. Dieser Wert ordnet sich gut in die Reihe des Geschwindigkeitskoeffizienten (k) ein, die Skrabal und Weberitsch[6] in der zitierten Arbeit angeben, nämlich zwischen $(k) = 63$ für $H' = 0{\cdot}6$ und $(k) = 72$ für $H' = 0{\cdot}2$. Somit handelt es sich hier wie dort um dieselbe geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Darüber hinaus erscheint jetzt aber die von Skrabal und Weberitsch[7]

[6] l. c. S. 227.
[7] l. c. S. 231.

unentschieden gelassene Frage, ob wirklich der primäre Vorgang (3) oder ein ihm folgender die Geschwindigkeit bestimmt, im Gegensatz zu ihrer Vermutung zugunsten der ersten Annahme entschieden zu sein. Denn würde $HBrO_3 + HBr$ sich praktisch momentan in $HBrO_2 + HBrO$ umsetzen und erst diese letzteren mit HBr meßbar langsam weiter reagieren, so würde HBrO bei Gegenwart von Phenol überhaupt nicht bei der Titration gefunden werden, es müßte vielmehr sofort bei der ersten Probe der gefundene Oxydationstiter um wenigstens ein Drittel kleiner sein als der berechnete Anfangswert, da an Stelle der berechneten sechs Oxydationsäquivalente von $HBrO_3$ nur die vier Äquivalente von $HBrO_2$ noch zur Bestimmung gelangen würden. Dies ist aber, wie die Versuche zeigen, durchaus nicht der Fall. Daß aber $HBrO_2$ tatsächlich als Zwischenkörper auftritt, scheint durch das Auftreten von Reaktionskopplung gerade in diesem System, das kaum für einen anderen Zwischenkörper Platz läßt, bewiesen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das System Bromsäure-Bromwasserstoffsäure-Phenol in wässeriger Lösung untersucht und festgestellt, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion $BrO_3' + 2\,Br' + 3\,H^{\cdot} \rightarrow \leftarrow 3\,HBrO$ mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Sie ist ein Teilvorgang der bei Abwesenheit von Phenol stattfindenden Reaktion $BrO_3' + 5\,Br' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O$. Dies geht daraus hervor, daß in beiden Fällen der Vorgang $BrO_3' + Br' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow HBrO_2 + HBrO$ die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Es ist nicht nur das Zeitgesetz dasselbe, sondern auch der Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten. Desgleichen wurde festgestellt, was bis nun nicht sicher war, daß wirklich die Reaktion $BrO_3' + Br' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow HBrO_2 + HBrO$ und nicht eine ihr folgende die geschwindigkeitsbestimmende ist.

2. Zwischen Bromsäure und Phenol findet eine direkte Oxydations-Reduktions-Reaktion statt nach dem Zeitgesetz $-\frac{d\,[BrO_3']}{dt} = \varkappa\,[BrO_3']\,[\text{Phenol}]\,[H^{\cdot}]^2$. Der Zahlenwert der Konstanten $\varkappa$ ist bei 25° C zu $3{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ gefunden worden. Diese Reaktion verläuft über den Zwischenkörper $HBrO_2$, durch den sie bei Gegenwart von HBr mit der ersten gekoppelt wird.

Über eine einfache Mikromolgewichtsbestimmung

Von

Karl Schwarz

Aus dem Ersten Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Anläßlich der Untersuchung von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln wurde die isotherme Destillation zur exakten Bestimmung des osmotischen Koeffizienten versucht und als brauchbar befunden; jedoch sind die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen. Das Wesen der Methode reizte, sie zu einer Mikromethode auszuarbeiten, und es sollen die diesbezüglichen Ergebnisse an dieser Stelle dargelegt werden.

Das Prinzip ist folgendes: Gleichmolare Lösungen zeigen bei gleicher Temperatur gleichen Dampfdruck (Nichtflüchtigkeit des Gelösten vorausgesetzt); bringen wir verschiedenmolare Lösungen durch die Dampfphase in Verbindung, so muß so lange Lösungsmittel aus der verdünnten zur konzentrierten übergehen, bis die molare Konzentration beider Lösungen gleich ist. Warten wir nun bis zum praktischen Einstellen des Gleichgewichtes, so können wir durch bloße Konzentrationsbestimmung das Verhältnis der Molgewichte erhalten; ist ferner eines der Molgewichte bekannt, so läßt sich das zweite daraus berechnen. Auf demselben Prinzip beruht die bekannte mikroskopische Methode von Barger[1] und von Rast[2], nur warten die genannten Autoren die Einstellung des Gleichgewichtes nicht ab, sondern sie arbeiten mit bekannten Vergleichslösungen und beobachten die Richtung, in der die Destillation stattfindet.

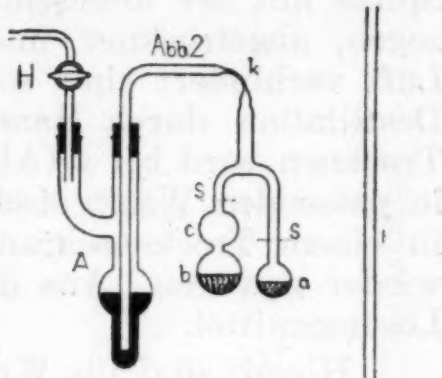
Wesentliche Bedingung zur praktischen Einstellung des Gleichgewichtes ist völlige Gas- und Luftfreiheit der Dampfphase wie Temperaturgleichheit beider Lösungen.

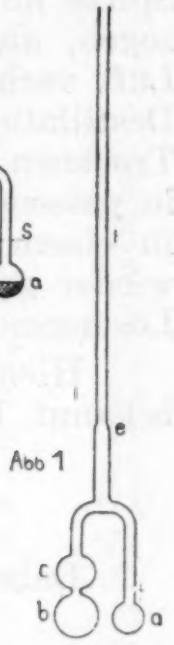
Es sei die verwendete Apparatur beschrieben: die Versuchsgefäße hatten die auf Abb. 1 ersichtliche Form; die Kugel *a* faßte rund 6 cm^3, *b* 15 cm^3 und *c* etwa 12 cm^3; der äußere Durchmesser des T-Stückes betrug 9 *mm*, bei *e* war ein schwächeres Rohr, Durchmesser 7 *mm*, angesetzt, dessen Länge 32 *cm* betrug. Zweck der Kugel *c* ist, beim Auskochen ein Überspritzen der Lösung zu verhindern.

Die Ausführung eines Versuches gestaltet sich nun folgendermaßen: Zuerst werden etwa 0·05 *g* der Vergleichssubstanz von bekanntem Molgewicht (in den vorliegenden Versuchen

[1] Barger, Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 1754.
[2] Rast, Ber. D. ch. G. *54*, 1921, S. 1979.

wurde ausschließlich Benzyl verwendet) in ein kurzes, möglichst dünnwandiges Röhrchen genau eingewogen; durch entsprechendes Neigen und sachtes Klopfen gelingt es leicht, dieses durch das Rohr 1 (Abb. 1) in das Doppelkugelgefäß gleiten zu lassen; dann werden von der zu untersuchenden Substanz 1—5 *mg* genau eingewogen und auf dieselbe Weise in die Kugel *a* gebracht; hierauf bringt man, am besten mit Hilfe einer Pipette, etwa 5 cm^3 Lösungsmittel in das Gefäß *b* und etwa ½ cm^3 in die Kugel *a*. Unter ständigem Drehen wird jetzt bei *e* in der Flamme erhitzt und nach dem Erweichen des Glases unter gleichzeitigem Biegen zu einer nicht allzu dünnen U-förmigen Kapillare ausgezogen. Mit Hilfe eines Gummistopfens wird, entsprechend Abb. 2, das Rohrende *l* an das Gefäß *A* angeschlossen. Die Quecksilberfüllung hat den Zweck, einerseits ein Zurückdiffundieren von Luft zu verhindern, anderseits eine Kontrolle des Auskochens zu ermöglichen; das Rohr nach dem Glashahn *H* führt zu einer Wasserstrahlpumpe.





Zuerst wird bei geschlossenem Hahn *H* die Pumpe in Tätigkeit gesetzt, dann durch langsames und vorsichtiges Öffnen des Hahnes die Luft aus dem ganzen Apparat abgesaugt; gleichzeitig beginnt das Lösungsmittel zu verdampfen, wodurch die Luft vollständig verdrängt wird. Um Überhitzen und Stoßen zu vermeiden, genügt es, das Kugelgefäß, das infolge der bloßen Befestigung am Gummistopfen wie auch durch die Elastizität der Glaskapillare leicht beweglich ist, durch lebhaftes, aber leichtes Klopfen mit den Fingern zu erschüttern; anderseits läßt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit durch Stellen des Hahnes leicht regulieren, so daß auch bei ganz geringer Übung jedes allzu lebhafte Aufsieden und damit verbundenes Überspritzen der Lösungen vermieden werden kann. Durch sehr vorsichtiges Anwärmen mit einer kleinen Flamme, wobei jedes starke Erhitzen zu vermeiden ist, wird aus *a* alles Lösungsmittel vertrieben. Nun ist auch bereits alle Luft aus dem Apparat verdrängt und es wird bei *k* abgeschmolzen. Man kann sich noch von der Luftfreiheit überzeugen, indem man zunächst den Hahn *H* schließt, dann die Verbindung zur Pumpe unterbricht und durch langsames Öffnen des Hahnes Luft in *A* eintreten läßt; war wirklich alles luftfrei, so wird das jetzt in *l* aufsteigende Quecksilber das Rohr zur Gänze erfüllen. Meist bleibt nur ein winziges Luftbläschen übrig.

Das abgeschmolzene Gefäß wird am besten an der senkrechten Rührung eines Thermostaten von Zimmertemperatur be-

festigt, wo man es mindestens 24 Stunden beläßt; steht kein Thermostat zur Verfügung, so kann man ein mit Wasser gefülltes Dewarsches Gefäß verwenden. Diese Anordnung erfordert jedoch mindestens 48 Stunden zur Gleichgewichtseinstellung.

Ist das Gleichgewicht eingestellt, so wird zunächst nur die Spitze mit der abgeschmolzenen Kapillare aus dem Wasser gezogen, abgetrocknet und aufgeschnitten. Die nun eintretende Luft verhindert eine, sonst beim Herausnehmen unvermeidliche Destillation durch Handwärme; nach dem Herausnehmen und Trocknen wird bei *s* (Abb. 2) abgeschnitten und die Kugelgefäße in passenden Wägegläschen zur Wägung gebracht; hierauf wird in einem Trockenschrank das Lösungsmittel verdampft und wieder gewogen. Aus der Differenz berechnet sich die Menge Lösungsmittel.

Hiemit sind alle Werte für die Berechnung des Molgewichtes bekannt. Es gilt dafür die Formel:

$$M = \frac{p_1 . Mv . P_2}{p_2 . P_1}.$$

Dabei bedeutet:

M gesuchtes Molgewicht,
p_1 Menge der untersuchten Substanz,
p_2 Menge der Vergleichssubstanz,
P_1 Menge Lösungsmittel der Substanz,
P_2 Menge Lösungsmittel der Vergleichssubstanz,
Mv Molgewicht der Vergleichssubstanz.

Als Lösungsmittel wurden insbesondere Azeton, dann Benzol und Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die meisten Versuche wurden in einem Thermostaten von 15°, dessen Temperatur auf 0·02° konstant war, vorgenommen. Zwei Versuche wurden in einem leeren Dewarschen Gefäß vorgenommen, was sich als unzweckmäßig erwies; die restlichen in mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Dewarschen Gefäßen.

Bei den in nachstehender Tabelle angeführten Versuchen wurde ausschließlich Benzyl (*Mv* 210) als Vergleichssubstanz verwendet; die Konzentration der Lösung war im Durchschnitt 0·1 Mol im Liter. Versuche, mit der Konzentration herunterzugehen, scheitern daran, daß dadurch die Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes sehr stark verlängert wird; es lassen sich aber auch bei sehr kleinen Substanzmengen die Lösungsmittelmengen genau bestimmen, wenn die Konzentration 0·1 ist.

In der Tabelle ist der Reihe nach angegeben: Versuchsdauer in Stunden, Lösungsmittel, Substanz, Menge der Substanz in *mg*, gefundenes und nach der chemischen Formel berechnetes Molgewicht. In der letzten Spalte bedeutet *Th* im Thermostaten, *Dl* im Dewarschen Gefäß leer, *Dw* im Dewarschen Gefäß mit Wasser.

Die Genauigkeit der Resultate ist aus den Tabellen ersichtlich; es scheint jedoch, daß die untereinander übereinstimmenden größeren Abweichungen beim Diphenylamin und *p*-Nitrophenol nicht in der Methode begründet seien.

Bei den Versuchen, bei denen die Zeitdauer zur Einstellung des Gleichgewichtes unzureichend war, ist die Zeitangabe unter „ " gesetzt.

Versuchstabelle.

Zeit	Lösungsmittel	Substanz	Subst.-Menge in *mg*	Molgewicht Ber.	Molgewicht Gef.	Anmerkung
„4"	Benzol	Azetyltrijodphenol	4·4	514	557	*Th*
„14"	„	*p*-Nitroanisol	2·8	153	166	*Th*
48	„	*m*-Dinitrobenzol	4·86	168	167	*Th*
48	„	*o*-Nitrobenzaldehyd	6·95	151	154	*Th*
26	CCl_4	Diphenylamin	2·34	169	176	*Th*
40	„	Azetyltrijodphenol	6·83	514	530	*Th*
14	Azeton	Diphenylamin	3·8	169	174	*Th*
20	„	„	1·46	169	178	*Th*
48	„	„	1·00	169	179	*Th*
48	„	„	0·57	169	167	*Th*
48	„	„	5·72	169	180	*Th*
14	„	Azetyltrijodphenol	4·1	514	478	*Th*
48	„	„	5·6	514	514	*Th*
48	„	„	2·44	514	526	*Th*
24	„	*m*-Dinitrobenzol	2·6	168	166	*Th*
22	„	Naphthalin	5·8	128	141	*Th*
24	„	*p*-Toluidin	5·4	106	103	*Th*
72	„	*p*-Azettoluidid	3·17	165	153	*Th*
17	„	*p*-Nitrophenol	1·69	139	146	*Th*
48	„	„	6·14	139	150	*Th*
48	„	*o*-Nitrobenzaldehyd	4·67	151	151	*Th*
48	„	Monobromkampher	5·12	231	229	*Th*
48	„	Kumarin	3·66	146	149	*Th*
„40"	„	Azetyltrijodphenol	8·26	514	655	*Dl*
„40"	„	*o*-Nitrobenzaldehyd	6·27	151	191	*Dl*
44	„	*m*-Dinitrobenzol	4·43	168	166	*Dw*
44	„	*o*-Nitrobenzaldehyd	4·43	151	161	*Dw*
„30"	„	Monobromkampher	6·83	231	267	*Dw*
„30"	„	Kumarin	5·18	146	165	*Dw*
45	„	*o*-Nitrobenzaldehyd	3·23	151	149	*Dw*
„30"	„	„	7·19	151	168	*Dw*
45	„	Kumarin	2·37	146	154	*Dw*

Zu bemerken wäre noch, daß die hier angegebene Methode prinzipiell für beliebig kleine Substanzmengen anwendbar ist und daß die Hoffnung besteht, sie zu einer Präzisions-Mikro- und Makro-Methode ausarbeiten zu können, doch sind die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen.

Im Gegensatz zu der erwähnten Methode von Barger und von Rast, die auch die Verwendung von Lösungsmittelgemischen gestattet, erfordert die hier beschriebene reine Lösungsmittel. Diesem Nachteil steht der Vorteil der Einfachheit gegenüber: so fällt das Mikroskop sowie die Herstellung der Vergleichslösungen gänzlich weg, und statt der vielen vergleichenden Messungen genügt ein einziger Versuch. Es sei noch bemerkt, daß alle Einwaagen auf einer gewöhnlichen Analysenwaage gemacht wurden.

Über die Konstitution der Cetrarsäure*

Von

Georg Koller und Erich Krakauer

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Einer der am längsten bekannten Flechtenstoffe ist der bereits von Herberger[1] im isländischen Moose aufgefundene, bitter schmeckende Körper, der später von G. Schnedermann und W. Knop[2] Cetrarsäure benannt wurde. Letztere Forscher isolierten diesen Flechtenstoff mit zwei anderen Verbindungen aus Cetraria islandica, erkannten seinen Säurecharakter und schrieben ihm die Formel $C_{24}H_{16}O_{15}$ zu. A. Hilger und O. Buchner[3] verbesserten das Extraktionsverfahren, konnten jedoch im Gegensatz zu Schnedermann und Knop die Säure nur in Form eines weißen, bitter schmeckenden Pulvers isolieren. Sie gaben der Verbindung die Bruttoformel $C_{30}H_{30}O_{12}$. Kurze Zeit darauf gelang es W. Zopf[4], die Cetrarsäure neben Atranorin aus Cladina rangiferina (L.) in kristallisierter Form zu isolieren und die Bildung von Orzin bei längerem Kochen der Verbindung mit verdünnter Lauge durch Farbenreaktionen höchst wahrscheinlich zu machen. In einer 1898 veröffentlichten Arbeit über verschiedene Flechtenstoffe trat O. Hesse[5] mit der Behauptung hervor, daß die Cetrarsäure in der Flechte als solche überhaupt nicht vorkomme, sondern bei der Extraktion mit Alkohol bei Gegenwart von alkalischen Stoffen, wie Pottasche, gebildet werde. Hesse extrahierte die Flechte mit Äther und Azeton und gewann so eine alkoxylfreie Verbindung, welcher er den Namen Fumarprotocetrarsäure beilegte. Diese geht nach seinen Angaben beim Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung von Fumarsäure in einen Stoff der Bruttoformel $C_{54}H_{42}O_{27}$ — die Protocetrarsäure — über, welche durch Behandeln mit Alkohol und Alkalien Cetrarsäure ergeben soll. In teilweisem Gegensatz zu Hesses Angaben stehen die Untersuchungsergebnisse O. Simons[6], der sich im Laufe zweier schöner Abhandlungen eingehender mit der Konstitution der Cetrarsäure beschäftigt hat.

---

* Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung aus den Erträgnissen der Scholz-Stiftung der Akademie der Wissenschaften in Wien durchgeführt.

[1] Herberger, Buchners Repert. f. Pharm. *36*, S. 226, und *58*, S. 271; Ann. Chem. und Pharmaz. *21*, 1837, S. 137.

[2] G. Schnedermann und W. Knop, Ann. Chem. und Pharmaz. *54*, 1854, S. 143, und *55*, 1845, S. 144 ff.

[3] A. Hilger und O. Buchner, Ber. D. ch. G. *23*, 1890, S. 462.

[4] W. Zopf, Liebigs Ann. *300*, 1898, S. 323.

[5] O. Hesse, J. prakt. Chem. *57*, 1898, S. 295 ff.; *62*, 1900, S. 344 ff.; *70*, 1904, S. 457 ff.

[6] O. Simon, Arch. Pharmaz. *240*, 1902, S. 521 ff., und *244*, 1906, S. 459.

Zwar konnte durch Extraktion der Flechte mit Alkohol kein Stoff von den Eigenschaften der Cetrarsäure gewonnen werden, doch resultierte die Säure bei kurzem Digerieren der Extraktionsstoffe mit verdünnter Sodalösung. Wichtig für unsere Untersuchung war die Simonsche Feststellung der Bruttoformel, welche er zu $C_{20}H_{18}O_9$ ermittelte. Simon wies weiterhin eine Methoxylgruppe nach und stellte ein Anilid, ein Toluidid und eine Methylaminverbindung her. Durch Kochen des Natriumsalzes mit Jodmethyl gewann er einen Äther der Cetrarsäure — die Frage, ob der Stoff Karboxylgruppen enthält, läßt er unentschieden —, durch Einwirken von Phenylhydrazin und Semikarbazid auf die Flechtensäure ein Phenylhydrazon und ein Semikarbazon. Weiterhin unternahm Simon etliche Spaltungsversuche der Säure mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge und konnte aus dem Gemisch von Abbaukörpern Orzin (I) und 1, 2-Dimethyl-3, 5-dioxybenzol (II) isolieren.

Am Beginne unserer Untersuchungen erschien es uns von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob die von Simon geäußerte Ansicht über den Methoxylgehalt der Cetrarsäure oder die von Hesse ausgesprochene Vermutung, daß die Cetrarsäure durch Einwirkung von Alkohol und Alkali auf einen in der Flechte primär vorhandenen Stoff gebildet würde und demnach Äthoxyl enthalte, Geltung habe. Durch Untersuchung des bei der Behandlung der Cetrarsäure mit Jodwasserstoff abgespaltenen Jodalkyls gelang es uns leicht, den Nachweis zu führen, daß die Flechtensäure tatsächlich Jodäthyl abspaltet. Von weiterem Interesse war es für uns, ob diese Äthoxylgruppe phenolätherartig oder in Esterform gebunden sei. Durch Behandeln der Cetrarsäure mit milde verseifenden Agenzien — wie Soda — bei 50° sank bereits der Äthoxylgehalt langsam, aber stetig. Da eine phenolätherartige Bindung in keinem der uns bekannten Fälle unter solchen gelinden Bedingungen gelöst wird, betrachten wir die Cetrarsäure als den Äthylester einer Karbonsäure.

Da die Vermutung nahelag, daß in der Cetrarsäure eine Karbonsäure eines mehrwertigen Phenols vorliege und solche Stoffe bekanntlich beim Erhitzen Kohlendioxyd abspalten, erhitzten wir unsere Säure mit Jodwasserstoffsäure im Wasserstoffstrom auf 150° und schickten die entweichenden Gase durch eine Vorlage mit Barytwasser. Wir konnten so eine Gewichtsmenge an Bariumkarbonat gewinnen, die mit genügender Genauigkeit zwei leicht abspaltbaren Karboxylgruppen entsprach. Das Cetrarin ist demnach eine zweibasische Säure, die an einer Karboxylgruppe mit Äthylalkohol verestert ist.

Um die Funktionen der übrigen fünf Sauerstoffatome zu ermitteln, stellten wir eine Reihe von Azylierungs- und Methylierungsversuchen an.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Pyridin lieferte die Cetrarsäure eine Diazetylverbindung.

Für die Methylierung der Cetrarsäure erwies sich Diazomethan als ungeeignet. Zu besseren Ergebnissen führte Dimethylsulfat in soda- oder laugenalkalischer Lösung. Läßt man Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung auf Cetrarsäure einwirken, so entstehen zwei Verbindungen.

Der höher, bei 191—192°, schmelzende Körper gab Analysenwerte, die scharf auf einen Stoff der Bruttoformel $C_{22}H_{22}O_9$, einen Cetrarsäure-monomethyläther-methylester, stimmten. Er ist in Soda nicht, in verdünnter Lauge leicht löslich.

Die zweite, bei 151—152° schmelzende Verbindung, die sich auf Grund der Analysenwerte als Cetrarsäure-dimethyläthermethylester erwies, konnte durch die Methylierung der Cetrarsäure mit Dimethylsulfat und Lauge, bei der sie sich neben einem tiefer schmelzenden Stoff bildet, leichter rein erhalten werden. Die absolute Unlöslichkeit in Lauge war uns ein ziemlich sicherer Hinweis auf das vollständige Fehlen saurer, salzbildender Gruppen. Wir untersuchten weiterhin die Fähigkeit dieses Cetrarsäureesters, sich mit Reagenzien auf die Karbonylgruppe umzusetzen. Denn da Simon diese Gruppe an der Flechtensäure selbst nachzuweisen suchte, einer Verbindung also, die freie phenolische Hydroxyle enthält, und sich bekanntlich mehrwertige Phenole — wie Phlorogluzin usw. — mit derartigen Karbonylreagenzien umzusetzen pflegen, erschien uns der Nachweis einer Karbonylgruppe in der Cetrarsäure nicht ganz eindeutig erbracht. Als geeignetes Reagens kam besonders Hydroxylamin in Betracht. Wir gewannen aus unserem Cetrarsäure-dimethyläthermethylester und obiger Base glatt unter Wasserabspaltung eine stickstoffhaltige Verbindung, die nur ein Oxim unseres Esters vorstellen konnte.

Die Karbonylgruppe äußerte sich auch bei der katalytischen Hydrierung der Cetrarsäure, die beim Schütteln mit Palladiumtierkohle in der Wärme zwei Atome Wasserstoff aufnahm. Der hydrierte Körper gab mit Phenylhydrazin im Gegensatz zur Cetrarsäure kein Hydrazon mehr.

Von Interesse und von Bedeutung für die Bindungsart der Karbonylgruppe war das Verhalten des Cetrarsäure-dimethyläther-methylesters bei der Oxydation. Wir konnten nämlich mit guter Ausbeute eine Säure $C_{23}H_{24}O_{10}$ — also von gleicher Kohlenstoffanzahl — gewinnen, ein eindeutiger Beweis dafür, daß die Karbonylgruppe der Cetrarsäure in Form einer Aldehydgruppe vorliegt.

Die Versuche, den in Salzsäure etwas löslichen Cetrarsäure-dimethyläther-methylester in der Kälte oder in der Hitze mit Säureanhydrid zu azylieren, blieben ergebnislos.

Von den neun Sauerstoffatomen hatten wir nun sieben in ihren Bindungsverhältnissen erkannt und waren längere Zeit geneigt, die beiden letzten als Laktonsauerstoffatome anzusehen.

Da jedoch die Möglichkeit bestand, daß in unserem Cetrarsäure-dimethyläther-methylester eine sterisch behinderte Hydroxylgruppe vorhanden sei, ließen wir Methylmagnesiumjodid auf den Stoff einwirken. Diese elegante, von Zerewitinoff[7] ausgearbeitete Methode, aktiven Wasserstoff als Methan zu messen, führt bekanntlich auch in Fällen, wo alle übrigen Möglichkeiten und Methoden versagen — wie beim Hexamethylphlorogluzin[8] —, zu einem quantitativen Nachweis der Hydroxylgruppen. Unsere Verbindung entwickelte beim gelinden Erwärmen eine Methanmenge, welche einem Hydroxyl annähernd entsprach. Es enthält demnach die Cetrarsäure außer den beiden phenolischen noch ein drittes Hydroxyl, welches nicht azylierbar und durch Dimethylsulfat nicht methylierbar ist. Besonders letztere Erscheinung spricht nach unserer Meinung für eine stark sterisch behinderte alkoholische Hydroxylgruppe.

Die Frage nach der Bindungsart des letzten Sauerstoffatoms konnten wir in folgender Weise beantworten. Wie wir oben erwähnten, gewannen wir bei der Methylierung der Cetrarsäure mit Dimethylsulfat und Lauge zwei Stoffe, den schon behandelten Cetrarsäure-dimethyläther-methylester vom Schmelzpunkt 151 bis 152° und eine bei 99° schmelzende Verbindung, welcher wir bei flüchtiger Untersuchung die Zusammensetzung eines höher methylierten Cetrarsäureesters zuzuschreiben geneigt waren. Die Analysen der exzessiv gereinigten Verbindung wiesen jedoch darauf hin, daß nicht bloß eine weitere Methylierung eingetreten sei, sondern das Gefüge der Cetrarsäure eine tiefergreifende Veränderung erlitten habe. Der Stoff, welchem wir nach wiederholt sorgfältigst durchgeführter Elementaranalyse die Bruttoformel $C_{25}H_{30}O_{10}$ zuerkennen, enthält ein Sauerstoffatom und zwei Methoxylgruppen mehr als die bei 151—152° schmelzende Verbindung, ist also aus ihr durch Sprengung einer Ätherbindung und folgende Methylierung der beiden neu entstandenen Hydroxylgruppen hervorgegangen. Wir konnten diesen Körper auch durch methylierende Spaltung aus dem Cetrarsäure-monomethyläther-methylester und aus dem Cetrarsäure-dimethyläther-methylester erhalten, ein Beweis dafür, daß diesen Stoffen ein einheitliches Substrat, die Cetrarsäure, zugrunde liege. Da bei dieser Sprengung der Sauerstoffbrücke das Molekül, wie wir durch Molekelgewichtsbestimmungen feststellen konnten, als solches erhalten bleibt, ist es als sicher anzunehmen, daß die beiden Komplexe in der Cetrarsäure, welche durch das Sauerstoffatom verbunden werden, noch eine zweite Haftstelle — eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung — aufzuweisen haben.

Der bei 99° schmelzende Körper gab weiterhin ein Oxim und nach Zerewitinoff eine Methanmenge, welche für ein

[7] Th. Zerewitinoff, Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 2023; *41*, 1908, S. 2233; *43*, 1910, S. 3590; *47*, 1914, S. 1659.

[8] J. Herzig und Br. Erthal, Monatsh. Chem. *32*, 1911, S. 505, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *120*, 1911, S. 505.

aktives Wasserstoffatom hinreichend war. Die Aldehydgruppe und die alkoholische Hydroxylgruppe waren demnach bei der Sprengung der Ätherbindung nicht in Mitleidenschaft gezogen worden. Bemerkenswert ist ferner die Löslichkeit des Stoffes in konzentrierter Salzsäure und die Fällbarkeit aus dieser gelblichen Lösung durch Ferrichlorid in Salzsäure. Das so gewonnene Eisenchloriddoppelsalz, welches wir leider bisher nicht kristallisiert erhalten konnten, enthielt ungefähr zwei Moleküle der Substanz auf ein Eisenchlorid. Diese Salzbildung, welche an die Komplexsalzbildung von Oxoniumverbindungen erinnert, ist wahrscheinlich auf die freie alkoholische Hydroxylgruppe zurückzuführen.

Nach Erledigung dieser feineren Strukturangelegenheiten wandten wir uns der Frage nach dem Gesamtbilde des Cetrarsäuremoleküls zu. Während die Mehrzahl der bekannten Flechtenstoffe phenolische Komplexe und deren Karbonsäuren vorstellt, welche durch depsidartige Bindungen zusammengehalten werden, und wegen der leichten Spaltbarkeit dieser Verknüpfung relativ befriedigend in einfachere, durch Synthese leicht identifizierbare Spaltstücke zu zerlegen ist, sahen wir unsere Erwartungen, welche in der Spaltung der Cetrarsäure durch Lauge zu Orzin und Dimethylphendiol ihre Berechtigung fanden, einen depsidartigen Stoff vor uns zu haben, in Bälde enttäuscht. Die Spaltungsversuche, welche wir, um die Karboxylgruppen zu stabilisieren, mit den Estern der Cetrarsäure vornahmen, führten bisher zu keinem Resultat. Das methylierte Cetrarsäuremolekül erwies sich bei oxydativer und reduktiver Kalischmelze äußerst beständig. Erst bei 300° trat eine weitergehende Zersetzung auf, welche jedoch zu einer vollständigen Zerstörung der Substanz führte. In etlichen Fällen konnten wir kleinere Mengen Orzin feststellen, ein Befund, der für die Konstitution ohne weiteren Belang war.

Ebenso führte die Ozonisation der Säure und ihrer Ester zu keinem Erfolg. Es resultierten hochmolekulare, klebrige Stoffgemenge, aus welchen sich trotz aller Bemühungen außer Oxalsäure keine kristallisierte, einheitliche Substanz gewinnen ließ. Die Versuche, durch Reduktion der Cetrarsäureester mit metallischem Natrium und Alkohol in siedender Lösung eine reduktive Spaltung des sauerstoffhaltigen Ringes herbeizuführen, ein Verfahren, welches z. B. beim Katechin zu guten Resultaten führte[9], brachten uns keinen Schritt nach vorwärts. Da trotz größter Beharrlichkeit auf diesem Wege ein weiterer Einblick in den Aufbau der Cetrarsäure nicht zu gewinnen war, wandten wir uns der Anwendung von oxydierenden Agenzien zu, in der Hoffnung, durch vollständige oxydative Zerstörung eines der beiden durch den Äthersauerstoff und die Kohlenstoffbrücke verknüpften Reste den anderen in Form einer Karbonsäure isolieren zu können. Wir führten wohl an 30 Oxydationsversuche mit den verschiedenen von uns gewonnenen Cetrarsäurederivaten

[9] St. v. Kostanecki und V. Lampe, Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 720—722.

durch, ohne den kleinsten Erfolg aufweisen zu können. In einem einzigen Falle, als wir ein Gemisch der bei 151—152° und der bei 99° schmelzenden Verbindung, wie es bei der Methylierung der Cetrarsäure mit Dimethylsulfat und Lauge erhalten wurde, in absolut-azetonischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydierten, gewannen wir in minimaler Ausbeute eine in weißen Nadeln anschießende Substanz, welche sich als Karbonsäure erwies und, aus Alkohol umgelöst, bei 167—168° schmolz. Die Analyse der Verbindung, die wir anfangs auf Grund ihres Schmelzpunktes für Everninsäure hielten, wies auf zwei Methoxylreste und eine Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_6$ hin.

Einen tieferen Einblick in die Konstitution dieser Säure gewannen wir durch Erhitzen im Vakuum. Unter Kohlendioxydabspaltung, welche wir durch Barytwasser nachweisen konnten, sublimierte ein sofort in strahligen Kristallaggregaten erstarrendes Öl. Die so erhaltene Verbindung wurde durch Sublimation im Vakuum und rasches Waschen mit Alkohol auf einem Uhrglase auf den Schmelzpunkt 64—66° gebracht. Die Kristallform und besonders der eigentümliche Geruch des Stoffes erinnerten einen von uns lebhaft an das von E. Späth und K. Jeschki[10] in unserem Institute aufgebaute Sparassol, welches von Richard Falck[11] aus einer Reinkultur des Pilzes Sparassis ramosa isoliert wurde und dessen Aufklärung zum Großteil E. Wedekind und K. Fleischer[12] zu verdanken ist. Wir verglichen unsere Verbindung durch Mischschmelzpunkt mit synthetischem, uns von Herrn Professor Späth in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestelltem Sparassol und konnten sicher die Identität beider Stoffe nachweisen. Da das Sparassol den Methylester der 1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-karbonsäure (2), also den Halbätherester der Orsellinsäure vom Formelbilde (III) vorstellt, waren für unsere Säure, welcher eindeutig die Struktur einer Sparassol-karbonsäure zukommen mußte, infolge verschiedener Stellung der freien Karboxylgruppe zwei Konstitutionsformeln möglich (IV, V).

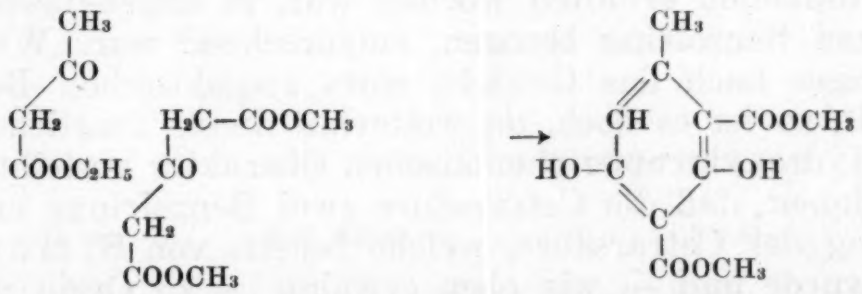
Da wir von Produkten ausgingen, welche keine freien phenolischen Hydroxylgruppen enthielten, und es als höchst wahrscheinlich anzusehen ist, daß das in unserer Abbausäure vorkommende freie Hydroxyl seiner Lage nach dem ursprünglichen Äthersauerstoff entspricht, und daß die in unserer Abbausäure enthaltene freie Karboxylgruppe ihre Entstehung der Oxydation einer Seitenkette verdankt, folgerten wir, daß diese beiden Gruppen dem durch Oxydation aufgesprengten sauerstoffhaltigen Ring entstammen und sich daher — außer man wollte diesem Gebilde eine höhere Gliederzahl als sechs zuschreiben — in Orthostellung zueinander befinden mußten. Diese Annahme wurde noch weiterhin durch die leichte Abspaltbarkeit des Karboxylrestes als

---

[10] E. Späth und K. Jeschki, Ber. D. ch. G. *57*, 1924, S. 471.
[11] R. Falck, Ber. D. ch. G. *56*, 1923, S. 2555.
[12] E. Wedekind und K. Fleischer, Ber. D. ch. G. *56*, 1923, S. 2556.

Kohlendioxyd bestärkt. Allerdings war auch eine andere Entstehungsmöglichkeit der Karboxylgruppe in Erwägung zu ziehen, nämlich die durch Oxydation der in der Cetrarsäure ermittelten Aldehydgruppe. Da diese Annahme jedoch zwangsläufig nur eine Ätherbrücke zwischen dem Orzinrest und dem anderen Komplex der Cetrarsäure zuläßt, was mit dem Ergebnis der alkylierenden Spaltung in Widerspruch steht, ließen wir sie fallen.

Die Synthese dieser Sparassol-karbonsäure stieß auf große Schwierigkeiten. Die Versuche, durch Einwirken von Bikarbonat auf Orzin eine Orzin-dikarbonsäure zu gewinnen, scheiterten vollständig. Ebenso erfolglos erwiesen sich die Bemühungen, von den entsprechenden Orzindialdehyden zu den zugehörigen Dikarbonsäuren und partiell methylierten Halbestern zu gelangen. Ergebnislos endlich waren die Versuche, vom Sparassol selbst ausgehend, mit Blausäure eine weitere Aldehydgruppe einzuführen und so zu unserer Säure zu kommen. Da alle diese von Benzolderivaten ausgehenden Wege nicht zum Ziele führten, bauten wir durch Kondensation von Azetondikarbonsäure-dimethylester mit Azetessigester einen Orzin-dikarbonsäure-dimethylester auf, dem nach dem Reaktionsschema mit großer Wahrscheinlichkeit eine 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4) zugrunde liegen mußte, da im Falle des Eintrittes der zweiten Kondensationsmöglichkeit der beiden in Reaktion gesetzten Ester ein Methyläthylester der symmetrisch gebauten Orzindikarbonsäure zu erwarten war. Daß tatsächlich ein Orzinderivat vorliegt, konnte durch alkalische Verseifung des Kondensationsproduktes, bei der sich Orzin bildete, nachgewiesen werden.



Es gelang uns nun zwar weiterhin, diesen Ester durch Behandeln mit Diazomethan in einen Halbäther überzuführen, dem nach den Gesetzmäßigkeiten bei der Methylierung von Phenolkarbonsäuren mit Diazomethan mit größter Wahrscheinlichkeit Formel (VI) zuzuschreiben war; die Versuche aber, diesen Dimethylester der 1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4) durch partielle Verseifung in eine Estersäure überzuführen, waren bisher leider nicht von Erfolg. Wir konnten zwar die entsprechende Orzin-halbäther-dikarbonsäure, aber in keinem Falle die teilweise verseifte Verbindung aus dem Verseifungsgemische isolieren.

Um aber trotzdem die Stellung der Karboxylgruppe in unserer Abbausäure mit Sicherheit zu bestimmen, führten wir letztere mit Diazomethan in die entsprechende total methylierte Ver-

bindung über und verglichen diese mit dem aus unserem synthetisch gewonnenen Orzin-dikarbonsäure-dimethylester durch totale Methylierung erhaltenen Orzin-dimethyläther-dikarbonsäure-dimethylester. Die beiden Stoffe erwiesen sich als identisch. Der Abbausäure entspricht demnach Formelbild (V).

Durch die Erkenntnisse der Konstitution unserer Abbausäure war die Verteilung der von uns oben festgestellten Gruppen in der Cetrarsäure teilweise klar geworden. Da der Orzinrest obigen Stoffes nur der ursprüngliche Träger einer Karboxylgruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe war, mußten sich die Karbäthoxygruppe, der Aldehydrest und ein phenolisches Hydroxyl im anderen Spaltstück der Flechtensäure finden. Es hat sich uns nun naturgemäß die Frage nach der Art des noch unbekannten Komplexes aufgedrängt. Bei dem geringen Sättigungsgrade mit Wasserstoff — nach Abzug aller von uns sichergestellten Gruppen vom Cetrarsäuremolekül bleibt ein Rest C_7H_4 — war es mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß sich in der Cetrarsäure ein zweiter aromatischer Kern vorfinden müsse. Der Annahme eines aliphatischen, mit Doppelbindungen behafteten Komplexes oder eines einseitig kondensierten Furan- oder Pyronringes widerspricht die Oxydationsbeständigkeit des methylierten Cetrarsäuremoleküls. Wir konnten nun durch sorgfältige Zinkstaubdestillation der Cetrarsäure ein Kohlenwasserstoffgemenge in einer Ausbeute erhalten, welche — proportional auf die Ausgangsmenge umgerechnet — der Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche bei einer unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführten Zinkstaubdestillation aus Resazetophenon erhalten worden war, in angenäherten Werten auf einen Benzolring bezogen, entsprechend war. Wenn diesem Ergebnisse auch das Gewicht eines apodiktischen Beweises ermangelt, so ist es doch, da weiterhin dieser fragliche Komplex einer Hydroxylgruppe phenolischen Charakter verleiht, als sicher anzunehmen, daß die Cetrarsäure zwei Benzolringe enthält. Die Spaltung der Cetrarsäure, welche bereits von Simon durchgeführt wurde und — wie oben erwähnt — zu Orzin und 1,2-Dimethylphendiol (3, 5) führte, dürfte in der Tatsache ihre Erklärung finden, daß Diphenylmethanderivate, deren Benzolreste mit Hydroxylgruppen oder anderen negativen Resten beladen sind, beim Erwärmen mit Zinkstaub und Lauge eine reduktive Spaltung am Methankohlenstoffatom erleiden, u. zw. nach beiden Möglichkeiten, so daß bei gleicher Anordnung der Substituenten an den Benzolringen zwei Spaltstücke zu erwarten sind. Wir sind aus diesen Gründen der Meinung, daß die Cetrarsäure ein Diphenylmethanskelett zur Grundlage hat. Die aromatischen Kerne sind Orzinreste, welche außer durch die Kohlenstoffbrücke, für welche zwangsläufig nach Abzug aller in ihrer Bindungsweise erkannten Kohlenstoffatome von der Bruttoformel nur ein Kohlenstoffatom verfügbar bleibt, durch eine Sauerstoffbrücke miteinander in Verbindung stehen. Da es uns bisher nicht geglückt

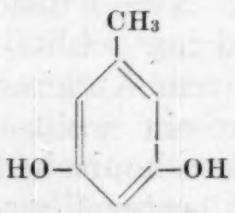
ist, den zweiten Orzinrest samt seinen Substituenten unversehrt zu isolieren, ist die Stellung der Aldehydgruppe und der Karbäthoxygruppe unsicher geblieben.

Die Lage der reaktionsträgen, nur mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid nachweisbaren, nicht phenolischen Hydroxylgruppe war in eine Seitenkette zu verlegen, u. zw. entweder in einen Methylrest des zweiten Orzinkomplexes oder an das beide aromatische Reste verknüpfende Brückenkohlenstoffatom. Die leichte Verharzung der Cetrarsäure und ihrer Derivate, die leichte Salzbildung des bei 99° schmelzenden Körpers mit Mineralsäuren, welche nur an dieser Hydroxylgruppe erfolgen kann, endlich die Reaktionsträgheit der fraglichen Gruppe gegen Azylierung und Methylierung machen ihre Stellung am Methankohlenstoffatom wahrscheinlich.

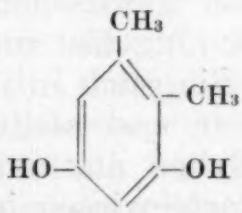
Wir schreiben auf Grund unserer Untersuchungsergebnisse der Cetrarsäure mit Vorbehalt die Formel eines hochsubstituierten Xanthydrols zu (VII). Weiterhin entsprechen demnach dem Cetrarsäureester vom Schmelzpunkt 151—152° und der Verbindung mit bereits offenem Mittelring die Formelbilder (VIII und IX).

Es wird nun Ziel unserer weiteren Untersuchungen sein, die Stellung der fraglichen Gruppen durch Spaltungsversuche der methylierten Cetrarsäure sicherzustellen und durch einen gelinden Abbau zu einem leicht identifizierbaren Derivat des Diphenylmethans zu gelangen. Synthetische Versuche halten wir noch für etwas verfrüht; wir werden jedoch nicht zögern, dieses sicher schwierige Problem auch in dieser Hinsicht in Angriff zu nehmen.

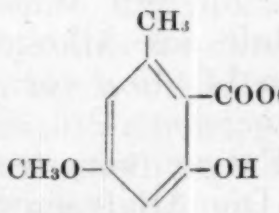
I.



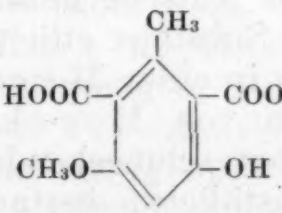
II.



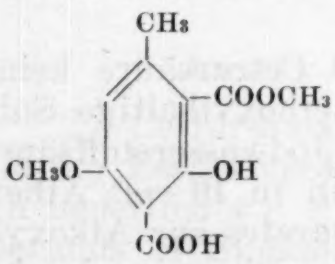
III.



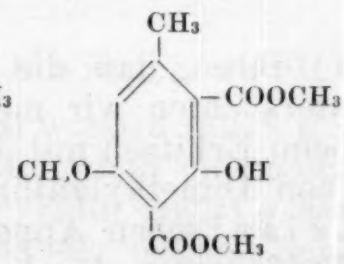
IV.



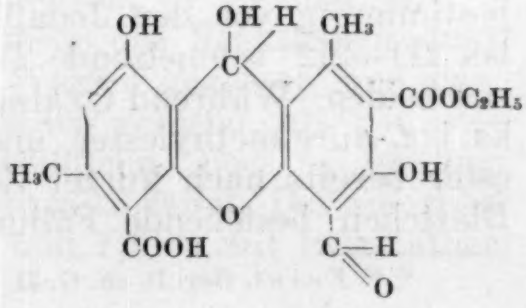
V.



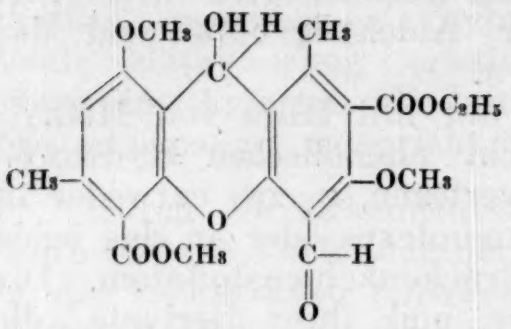
VI.



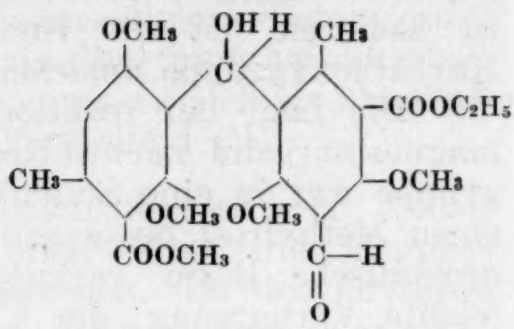
VII.



VIII.



IX.



Experimenteller Teil.

Die für unsere Untersuchungen benötigte Cetrarsäure stammte zum Teil von der Firma Merck, zum Teil wurde sie aus Cetraria islandica durch Extraktion gewonnen.

10 *kg* Flechte wurden in einem großen Extraktor mit 60 *l* Alkohol mehrere Tage extrahiert. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb ein olivengrüner, mit Schmieren stark verunreinigter Rückstand, der in der Kälte mit Benzol verrieben, auf eine Nutsche gebracht und mit Benzol gewaschen wurde. Durch diese Behandlung wurde ein Großteil der öligen und färbenden Bestandteile entfernt. Ausbeute an roher Säure 275 *g*. Die weitere Reinigung erfolgte in Chargen von 60 *g*. Diese Menge wurde in einer Reibschale zerrieben und in 3 *l* Wasser suspendiert. Dann wurde starke Sodalösung bis zur fast völligen Lösung hinzugefügt, nach kurzem Stehen rasch zur Entfernung nicht saurer Bestandteile durch Watte gegossen, die so erhaltene, noch trübe, gelb gefärbte Flüssigkeit möglichst rasch filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der gelbliche, flockige Niederschlag wurde auf eine Nutsche gebracht und mit Wasser gewaschen. Nun wurde die Substanz etliche Male aus Alkohol umgelöst und lag schließlich in einer Menge von 14—15 *g* vor. Sie glich in ihrem Äußeren dem von Merck bezogenen Präparat und stellte ein weißes, bitter schmeckendes Pulver vor, welches aus mikroskopischen Kriställchen bestand. Die Analysenwerte wiesen in bester Übereinstimmung mit den Angaben Simons auf die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ hin.

Um den Nachweis zu führen, daß die Cetrarsäure keine Methoxylgruppe enthält, untersuchten wir methoxylhaltige Substanzen auf ihre Fähigkeit, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° aus einer Lösung von Dimethylanilin in 10 cm^3 Äther, die in den Vorlagen eines Zeiselschen Apparates zur Alkoxylbestimmung von den Jodalkyldämpfen durchstrichen wurde, das bei 211—212° schmelzende Trimethylphenyl-ammoniumjodid[13] abzuscheiden. Während Oxalsäure-dimethylester, Dioxynaphtyridinkarbonsäure-methylester und Dioxychinolin-karbonsäure-methylester bereits nach kurzer Zeit eine charakteristische, aus feinen Blättchen bestehende Fällung des quaternären Jodides gaben.

[13] F. Feist, Ber. D. ch. G. 33, 1900, S. 2094.

blieb diese Abscheidung beim Zersetzen einer eine äquivalente Menge Jodalkyl liefernden Cetrarsäureeinwaage auch nach mehreren Stunden vollständig aus.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Äthoxylgruppe der Cetrarsäure phenolätherartig oder esterartig gebunden sei, erwärmten wir die Säure mehrere Stunden mit 30%iger Kalilauge oder 10%iger Sodalösung im Wasserstoffstrom auf 50°. Nach fünf Stunden zeigte das amorphe Reaktionsprodukt einen Äthoxylgehalt von 4%, während sich für Cetrarsäure 11% errechnen lassen. Durch längere Einwirkung der milde verseifenden Agenzien sank der Äthoxylgehalt noch weiter. Wir glauben, aus diesem Verhalten auf eine Karbäthoxygruppe schließen zu dürfen.

Um die Anzahl der leicht abspaltbaren — freien wie auch veresterten — Karboxylgruppen zu bestimmen, erhitzten wir Cetrarsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phenol in einem Zeiselschen Apparat zur Alkoxylbestimmung auf 140—150°, schickten die entweichenden Gase mit reinem Wasserstoff durch Barytwasser und brachten das sich abscheidende Bariumkarbonat zur Wägung.

0·3183 *g* Substanz gaben 0·3322 *g* $BaCO_3$.

$C_{20}H_{18}O_9$. Ber. für 2 CO_2 (entsprechend 2 Carboxylgruppen) 21·88%.
Gef. 23·27%.

Zum Vergleiche untersuchten wir eine größere Anzahl von Phenolkarbonsäuren auf ihre Fähigkeit, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140—150° ihre Karboxylgruppen als Kohlendioxyd abzuspalten. Während β-Resorzylsäure bereits nach mehreren Stunden ihr gesamtes Kohlendioxyd abgibt, verliert Gallussäure bei zweitägigem Erhitzen erst die Hälfte der Kohlendioxydmenge, die sich auf die Abspaltung einer Karboxylgruppe berechnet. Aus diesen Ergebnissen konnte geschlossen werden, daß die Karboxylgruppen der Cetrarsäure wahrscheinlich an Benzolringen sitzen, die ihre phenolischen Hydroxylgruppen in Metastellung zueinander enthalten, da derart gebaute Phenolkarbonsäuren — namentlich bei Orthostellung der Karboxylgruppe zu wenigstens einem der phenolischen Hydroxyle — besonders leicht Kohlendioxyd abspalten.

Azetylierung der Cetrarsäure.

2 *g* Cetrarsäure wurden mit 8 *g* Pyridin in Lösung gebracht und 5 *g* Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach 24 Stunden wurden neuerlich 4 *g* Pyridin und 5 *g* Essigsäureanhydrid und nach abermals 24 Stunden die obigen Reagenzien in gleicher Menge nochmals hinzugefügt. Tags darauf wurde das Reaktionsprodukt unter Kühlung langsam in 150 cm^3 Wasser gegossen und vorsichtig so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als ein weiterer Niederschlag entstand. Die weißliche, flockige Fällung wurde abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Der amorphe Körper wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther

gereinigt, dann bei 40° im Vakuum getrocknet und so zur Analyse gebracht.

0·2828 *g* Substanz gaben (nach Wenzel) 0·0672 *g* Essigsäure.

$C_{20}H_{16}O_9(COCH_3)_2$. Ber. $COCH_3$ 17·69%.
Gef. $COCH_3$ 16·72%.

Methylierungsversuche.

Die Versuche, Cetrarsäure mit Diazomethan zu methylieren, führten zu stickstoffhaltigen, amorphen Gemengen, was auf die Anwesenheit einer Karbonylgruppe zurückzuführen ist. Bessere Erfolge brachte uns die Einwirkung von Dimethylsulfat.

Cetrarsäure-monomethyläther-methylester.

2·67 *g* Cetrarin wurden bei 60—70° abwechselnd mit einer verdünnten Sodalösung und Dimethylsulfat (insgesamt 47 *g*) versetzt. Die Reaktion wurde so geleitet, daß die Lösung nach Möglichkeit alkalisch blieb und dauerte eine halbe Stunde. Es schieden sich während der Operation bräunliche Aggregate ab. Schließlich wurde noch 20 Minuten auf 60—65° erhitzt, dann erkalten gelassen und mit 500 cm^3 Äther in Portionen ausgeschüttelt. Die gelb gefärbte, mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1·37 *g* einer schmutzigweißen Substanz, die auch durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol nicht auf konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Sie schmolz unscharf bei 133—140° und bestand, wie sich später zeigte, aus zwei verschiedenen Stoffen, dem Cetrarsäure-monomethyläthermethylester und dem Cetrarsäure-dimethyläther-ester.

Die wässerige Phase enthielt nach dem Ausschütteln mit Äther einen bräunlichen Körper suspendiert, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 0·65 *g*. Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 191 bis 192° (Sinterung bei 189°). Der Stoff ist in Sodalösung nicht, in Lauge leicht mit gelber Farbe löslich, ein Zeichen, daß keine freien Karboxylgruppen, sondern nur noch phenolische Hydroxyle vorliegen. Er stellt weiße, glänzende Nadeln vor, deren Analyse scharf auf einen Cetrarsäure-monomethyläther-methylester stimmte. Die Verbindung unterscheidet sich demnach von der Cetrarsäure durch Veresterung der Karboxylgruppe und Verätherung einer phenolischen Hydroxylgruppe.

4·757 *mg* Substanz gaben 10·682 *mg* CO_2, 2·271 *mg* H_2O
0·0442 *g* „ „ (Zeisel) 0·0724 *g* AgJ.

$C_{22}H_{22}O_9$. Ber. C 61·36%, H 5·15%, AgJ 0·0724 *g*.
Gef. C 61·24%, H 5·34%, AgJ 9·0724 *g*.

Methylierung mit Lauge und Dimethylsulfat.

3 *g* Cetrarsäure wurden in 40 cm^3 Kaliumbikarbonatlösung (1 : 10) suspendiert, mit etwas Dimethylsulfat versetzt und auf 45° erhitzt. Nun wurden abwechselnd Kalilauge (1 : 3) und Di-

methylsulfat (insgesamt 50 *g*) bei meist alkalischer Reaktion eingetragen. Die Temperatur wurde anfangs auf 45—55° gehalten und gegen Ende auf 65° gesteigert. Nachdem alles Methylierungsmittel zugegeben war — nach 40 Minuten —, wurde noch 20 Minuten auf 70° erhitzt. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbliches Öl, das beim rücksichtslosen Entfernen des Äthers auch nach Wochen keinen Ansatz zur Kristallisation zeigte. Wurde jedoch mit wenig Äther stehen gelassen, so schieden sich nach kurzer Zeit grünlich gefärbte, rhombische Täfelchen ab, welche abgesaugt in einer Menge von 0·35 *g* vorlagen und durch Umlösen aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 151 bis 152° erreichten. Aus Alkohol fast farblose Nadeln. Der Stoff löst sich nicht in Lauge, etwas in konzentrierter Salzsäure. Er scheidet sich mitunter amorph aus seinen Lösungen ab. Die Analyse wies auf einen Cetrarsäure-dimethyläther-methylester hin. Mit Methylmagnesiumjodid reagiert die Verbindung unter Entwicklung von Methan. Die Unlöslichkeit in Lauge spricht für die Abwesenheit freier phenolischer Hydroxylgruppen. Es sind demnach der Cetrarsäure insgesamt zwei phenolische Hydroxylgruppen zuzuschreiben.

4·876 *mg* Substanz gaben 11·170 *mg* CO_2, 2·400 *mg* H_2O
3·922 *mg* „ „ 9·002 *mg* CO_2, 1·941 *mg* H_2O
0·0511 *g* „ „ (Zeisel) 0·1080 *g* AgJ
0·1774 *g* „ „ (Zerewitinoff) 8·5 cm^3 Methan (23°, 749 *mm*)
0·1428 *g* „ in 15·29 *g* Benzol gaben 0·11° Depression.

$C_{23}H_{24}O_9$. Ber. C 62·13%, H 5·44%, AgJ 0·1080 *g*, OH 3·83%, *M* 444.
Gef. C 62·48%, H 5·51%, AgJ 0·1080 *g*, OH 3·32%, *M* 433.
C 62·60%, H 5·54%.

Das ätherische Filtrat wurde weiter bis auf ungefähr 50 cm^3 eingeengt und längere Zeit in einem verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. So wurden neuerlich 0·4 *g* der nur wenig verunreinigten Verbindung erhalten. Beim weiteren langsamen Eindunsten der ätherischen Mutterlauge kristallisierten allmählich 0·74 *g* einer Substanz, die unscharf bei 85—90° schmolz. Sie wurde zur Reinigung mit tiefsiedendem Petroläther so lange extrahiert, als noch merkliche Mengen in Lösung gingen. Der Rückstand schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 151—152°. Die Petrolätherauszüge schieden bei längerem Stehen im verschlossenen Kölbchen 0·5 *g* weißer, warzenförmiger Kristalle ab, welche bei 95—97° schmolzen. Nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol lag der Schmelzpunkt dieses Stoffes, dessen Reinheit für unsere weitere Arbeit von großer Bedeutung war, bei 99°. Die Verbindung scheidet sich noch leichter als der vorhin beschriebene Ester vom Schmelzpunkt 151—152° aus ihren Lösungen amorph ab und kristallisiert dann auch nach monatelangem Stehen nicht. Wider Erwarten stimmten die Analysenwerte nicht auf eine Tetramethylcetrarsäure, sondern auf eine Verbindung $C_{25}H_{30}O_{10}$. Bei

der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid läßt der Stoff einen aktiven Wasserstoff erkennen.

5·717 *mg* Substanz gaben 12·879 *mg* CO_2, 3·053 *mg* H_2O
0·0868 *g* „ „ (Zeisel) 0·2472 *g* AgJ
0·1997 *g* „ „ (Zerewitinoff) 7·1 *cm*³ Methan (22°, 745 *mm*)
0·5466 *g* „ in 15·3146 *g* Benzol gaben 0·40° Depression.
$C_{25}H_{30}O_{10}$. Ber. C 61·19%, H 6·16%, AgJ 0·2494 *g*, OH 3·67%, *M* 490.
Gef. C 61·44%, H 5·97%, AgJ 0·2472 *g*, OH 2·45%, *M* 455.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Benzol, Alkohol, schwer in Petroläther; konzentrierte Salzsäure nimmt ihn unter Gelbfärbung auf. Aus dieser Lösung wird er durch eine salzsaure Lösung von Ferrichlorid als amorphe, bräunliche Masse gefällt, die, kurz an der Luft getrocknet, zur Analyse gebracht wurde.

0·2204 *g* Substanz gaben 0·0202 *g* Fe_2O_3.
$(C_{25}H_{29}O_9Cl)_2FeCl_3$. Ber. Fe 4·73%.
Gef. Fe 6·41%.

Wird die Cetrarsäure bei höherer Temperatur mit Dimethylsulfat und Lauge methyliert, so verschieben sich die Ausbeuten zugunsten der bei 99° schmelzenden Verbindung.

Überführung des Cetrarsäure-monomethyläther-methylesters in den Cetrarsäure-dimethyläther-methylester und die bei 99° schmelzende Verbindung.

0·15 *g* des Cetrarsäure-monomethyläther-methylesters wurden bei 60—70° abwechselnd mit Lauge und Dimethylsulfat (insgesamt 10 *cm*³) versetzt, so daß das Reaktionsgemenge meist alkalisch reagierte. Die Methylierung dauerte eine halbe Stunde. Die abgeschiedenen, klebrigen Massen wurden mit Äther aufgenommen. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Verjagen der Hauptmenge des Äthers ein Öl, welches nach einiger Zeit Kristalle abschied. Diese erwiesen sich als verunreinigter Cetrarsäure-dimethyläther-methylester.

Nach weiterem Eindunsten des ätherischen Filtrates kristallisierte eine Substanz vom Schmelzpunkt 93—96°, die zur Reinigung mit tiefsiedendem Petroläther extrahiert wurde. Beim Verdunsten der Petrolätherlösung schieden sich warzenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 95—97° ab, die, mit reiner Verbindung gemengt, keine Depression ergaben.

Überführung des Cetrarsäure-dimethyläther-methylesters in die bei 99° schmelzende Verbindung.

0·1 *g* des Esters wurde mit 5 *cm*³ Wasser bedeckt und im Laufe einer halben Stunde 15 *cm*³ Dimethylsulfat und entsprechende Mengen Lauge so hinzugefügt, daß bei alkalischer Reaktion die Temperatur 70—80° betrug. Es schieden sich bereits

beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeit Kristalle ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ ein Öl, welches nach kurzem Stehen mit wenig Äther Kristalle abschied. Diese schmolzen nach dem Waschen mit Äther bei 151—152°, stellten also unveränderten Cetrarsäure-dimethyläther-methylester vor.

Beim langsamen Eindunsten der ätherischen Mutterlauge konnte eine Substanz gewonnen werden, welche, aus Petroläther umgelöst, bei 95—97° schmolz und, mit der reinen Verbindung gemengt, keine Depression zeigte.

Oxim des Cetrarsäure-dimethyläther-methylesters.

0·204 *g* des Esters wurden in 30 cm^3 warmem Alkohol gelöst und zu der abgekühlten Lösung 0·0306 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 0·0612 *g* Soda in je 2 cm^3 Wasser hinzugefügt. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol im Vakuum entfernt und die sich abscheidenden weißlichen Krusten mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht und mit Wasser gewaschen. Der rohe Stoff lag in einer Menge von 0·18 *g* vor. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol schmolz er unter Gasentwicklung konstant bei 189 bis 190°. Farblose, glänzende Blättchen.

4·060 *mg* Substanz gaben 8·889 *mg* CO_2, 2·023 *mg* H_2O
7·635 *mg* „ „ (Pregl-Dumas) 0·2352 cm^3 N (21·8°, 750 *mm*).
$C_{23}H_{25}O_9N$. Ber. C 60·10, H 5·48, N 3·04%.
Gef. C 59·71, H 5·58, N 3·53%.

Oxim des bei 99° schmelzenden Körpers.

0·2 *g* der Verbindung wurden in 30 cm^3 kaltem Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0·04 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 0·04 *g* Soda in je 3 cm^3 Wasser versetzt und 76 Stunden sich selbst überlassen. Bereits beim Eindampfen im Vakuum schieden sich körnige, stark lichtbrechende Kristalle ab. Die trockenen Massen wurden mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0·2 *g*. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt auf 174—175° gebracht. Mikroskopische, anscheinend rhombische Blättchen.

4·898 *mg* Substanz gaben 10·630 *mg* CO_2, 2·578 *mg* H_2O
6·840 *mg* „ „ (Pregl-Dumas) 0·173 cm^3 N (22·4°, 749 *mm*).
$C_{25}H_{31}O_{10}N$. Ber. C 59·37, H 6·18, N 2·77%.
Gef. C 59·19, H 5·89, N 2·88%.

Oxydation des Cetrarsäure-dimethyläther-methylesters.

0·5 *g* des Esters wurden in wenig Azeton gelöst und im Verlaufe von zwei Tagen eine Lösung von 0·6 *g* Kaliumpermanganat in 100 cm^3 Azeton hinzugefügt. Das Permanganat wurde nur

sehr langsam verbraucht. Nach beendeter Reaktion wurde das Azeton abdestilliert und der Rückstand mit warmem Wasser unter Zusatz von ganz wenig Pottasche ausgezogen. Das alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und die sich abscheidende kristallinische Substanz abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0·33 *g*. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 212—213°. Breite Nadeln aus Alkohol. Der Stoff kann auch aus Benzol umgelöst werden. Er löst sich leicht in Sodalösung, ist demnach eine Karbonsäure. Die Analyse zeigt, daß die Säure durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms aus dem Cetrarsäure-dimethyläther-methylester entstanden ist.

0·1272 *g* Substanz gaben 0·2804 *g* CO_2, 0·0597 *g* H_2O
0·0590 *g* „ „ (Zeisel) 0·1185 *g* AgJ.
$C_{23}H_{24}O_{10}$. Ber. C 59·97%, H 5·25%, AgJ 0·1204 *g*.
Gef. C 60·12%, H 5·25%, AgJ 0·1189 *g*.

Hydrierung der Cetrarsäure.

4 *g* 3%ige Palladiumtierkohle wurden mit 35 cm^3 reinem Alkohol in einer Hydrierente mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurden 2 *g* Cetrarsäure mit 45 cm^3 Alkohol in die Ente gespült und bei 40° mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte träge. Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich aufgearbeitet. Die so gewonnene Verbindung wurde durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Sie gleicht der Cetrarsäure, gibt aber im Gegensatz zu dieser kein Phenylhydrazon.

5·260 *mg* Substanz gaben 11·510 *mg* CO_2, 2·465 *mg* H_2O.
$C_{20}H_{20}O_9$. Ber. C 59·38, H 4·98%.
Gef. C 59·68, H 5·24%.

Oxydationsversuche.

Die energischen Oxydationsversuche mit den verschiedenen Cetrarsäurederivaten führten in der Mehrzahl der Fälle zu harzigen, nicht kristallisierenden, sauer reagierenden Stoffen. Nur bei einem einzigen Oxydationsversuche, welchen wir mit einem Gemisch des Cetrarsäure-dimethyläther-methylesters und der bei 99° schmelzenden Verbindung vornahmen, konnten wir eine wohl definierte Abbausäure gewinnen.

8·5 *g* der methylierten Verbindungen wurden in trockenem, oxydationsbeständigem Azeton gelöst und im Laufe zweier Tage mit einer Auflösung von 27 *g* Kaliumpermanganat in 1½ *l* Azeton unter Schütteln und Kühlen versetzt. Es empfiehlt sich, das angewandte Oxydationsmittel nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen nach jeweiligem Bedarf in Lösung zu bringen, da auch das bestgereinigte Azeton bei längerer Einwirkung des Permanganats langsam oxydiert wird. Nach dem Abdestillieren des Azetons wurde der zurückbleibende Braunstein mehrmals mit warmem Wasser, welches geringe Mengen von Pottasche enthielt, ausge-

zogen und die Filtrate mit Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich ein weißer Körper ab, der sich bald zu größeren, bräunlich gefärbten Klumpen zusammenballte. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt. Die in einer Menge von 1·5 *g* vorliegende Substanz wurde mit wenig Alkohol in Lösung gebracht und der Alkohol langsam verdunstet. Allmählich schieden sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit lange Nadeln ab, welche am nächsten Tage auf eine Nutsche gebracht wurden. Ausbeute 0·1 *g*. Die Verbindung löst sich in Sodalösung unter Kohlendioxydentwicklung, ist demnach mit größter Wahrscheinlichkeit eine Karbonsäure. Sie wurde zur weiteren Reinigung aus Alkohol umgelöst und stellte dann lange, glänzende, bitter schmeckende Nadeln vor, die bei 167—168° schmolzen. Die mit äußerster Sorgfalt durchgeführte Elementaranalyse der Verbindung ergab die Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_6$, die Alkoxylbestimmung zwei Methoxylgruppen.

4·245 *mg* Substanz gaben 8·569 *mg* CO_2, 1·872 *mg* H_2O
3·650 *mg* „ „ (Zeisel-Pregl) 7·048 *mg* AgJ.
$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. C 54·97, H 5·03, OCH_3 25·84%.
Gef. C 55·05, H 4·93, OCH_3 25·51%.

Die freie Karboxylgruppe der Verbindung gab sich auch beim Erhitzen im Vakuum oder auch unter Atmosphärendruck zu erkennen. Unter Kohlendioxydabspaltung, welche durch Trübung von Barytwasser nachgewiesen werden konnte, destillierte ein in eisblumenartigen Aggregaten erstarrendes, farbloses Öl. Um geringe Mengen eventuell mitgerissener Säure zu entfernen, wurde in wenig Petroläther gelöst und filtriert. Beim Abdunsten des Lösungmittels schied sich der Körper in nadeligen Gebilden an den Wandungen des Gefäßes ab. Er wurde noch im Vakuum sublimiert — die Sublimation begann, wie bei synthetisch gewonnenem Sparassol, bei 80—85° (13 *mm*) — und schließlich rasch mit verdünntem Alkohol auf einem Uhrglase gewaschen. Der Stoff schmolz nunmehr bei 64—66°. Er löste sich in Sodalösung nicht, leicht in Lauge, enthielt demnach zumindest eine phenolische Hydroxylgruppe. Da uns alle Eigenschaften — besonders der merkwürdige, pilzartige Geruch — an Sparassol, den Methylester der 1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-karbonsäure (2), erinnerten, führten wir einen direkten Vergleich beider Verbindungen durch. Der Mischschmelzpunkt mit Sparassol vom Schmelzpunkt 66—67° lag bei 65—66°. Die beiden Stoffe sind demnach identisch.

Methylierung der Abbausäure.

4 *mg* der Säure wurden mit einer ätherischen Diazomethanlösung stehen gelassen. Die Substanz ging unter Stickstoffentwicklung in Lösung. Nach zwei Tagen wurde der noch schwach gelb gefärbte Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und mit kleinen Mengen wässeriger Lauge

geschüttelt, um partiell methylierte Substanz zu entfernen. Nach dem Trocknen mit Pottasche wurde der Äther neuerlich verjagt. Das zurückbleibende Öl wurde mit wenig Äther in ein Sublimationsröhrchen gebracht und bei 12 *mm* Druck über freier Flamme vorsichtig destilliert. Es ging ein farbloses Öl vor, das auf Animpfen mit einer Spur des von uns durch totale Methylierung des synthetisch erhaltenen Orzin-dikarbonsäure-dimethylesters gewonnenen Orzin-dimethyläther-dikarbonsäure-dimethylesters kristallinisch erstarrte. Nach Abspülen mit tiefsiedendem Petroläther und neuerlicher Destillation lag der Schmelzpunkt der Verbindung bei 55—56°. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 56—57° schmelzenden synthetischen Orzin-dimethyläther-dikarbonsäure-dimethylester lag bei derselben Temperatur. Die beiden Stoffe sind demnach identisch. Wir schreiben daher unserer Abbausäure die Konstitution des 1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4)-methylesters (2) zu.

Orzin-dikarbonsäure-diäthylester.

In eine Mischung von 4 *g* (1 Molekül) Azetondikarbonsäure-diäthylester — welcher leicht durch Veresterung der aus Zitronensäure erhältlichen Azetondikarbonsäure[14] dargestellt werden konnte — und 2·6 *g* (1 Molekül) Azetessigester wurden unter häufigem Schütteln 0·45 *g* (1 Atom) metallisches Natrium in kleinen Portionen im Laufe von $^3/_4$—1 Stunde eingetragen. Während der ersten 10 Minuten wurde mit Eis gekühlt, hierauf 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet — die Mischung erwärmte sich von selbst — und schließlich im Ölbad auf 120° erhitzt. Bald schied sich ein weißer Körper ab, der bei höherer Temperatur zum Teil wieder in Lösung ging. Nachdem sich die letzten Reste des Natriums aufgelöst hatten, wurde die gelb gefärbte Flüssigkeit rasch auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 20—25 cm^3 Alkohol hinzugefügt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Natriumsulfat auf einer Nutsche abgepreßt und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Allmählich schied sich ein gelbes Öl ab, das nach einigem Stehen kristallinisch erstarrte. Am nächsten Tage wurde abgesaugt und mit 50%igem Alkohol nachgewaschen. Ausbeute 1 *g*. Nach Umlösen aus wässerigem Alkohol schmolz die Verbindung bei 52—53°. Farblose Tafeln, die sich bereits in Sodalösung auflösen.

4·407 *mg* Substanz gaben 9·393 *mg* CO_2, 2·247 *mg* H_2O
0·1093 *g* „ „ (Zeisel) 0·1945 *g* AgJ.
$C_{13}H_{16}O_6$. Ber. C 58·18, H 6·01, OC_2H_5 33·60%.
Gef. C 58·13, H 5·71, OC_2H_5 34·13%.

[14] H. v. Pechmann, Liebigs Ann., *261*, 1891, S. 155 ff., und R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Liebigs Ann. *422*, 1921, S. 5—6.

Verseifung des Kondensationsproduktes.

Um den Nachweis zu erbringen, daß tatsächlich ein Orzinderivat vorliegt, haben wir die Verbindung alkalisch verseift.

0·3 *g* des Kondensationsproduktes wurden mit 0·25 *g* Kalilauge in 4 cm^3 Wasser im Leuchtgasstrome auf dem siedenden Wasserbade vier Stunden erhitzt. Das etwas gebräunte Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende kristallinische Niederschlag mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde, um Karbonsäuren zu entfernen, mehrmals mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende ölige Rückstand wurde mit Äther in ein Röhrchen gespült und im Vakuum destilliert. Es ging ein farbloses, süß schmeckendes Öl vor, das in wenig Wasser gelöst wurde. Nach dem Filtrieren wurde das Wasser im Vakuum verdunstet. Der kristallinische Rückstand schmolz bei 55—57°. Der Mischschmelzpunkt mit wasserhaltigem Orzin ergab keine Depression.

Orzin-dikarbonsäure-dimethylester.

In eine Mischung von 17 *g* (1 Molekül) Azetondikarbonsäuredimethylester und 12·7 *g* (1 Molekül) Azetessigester wurden 2·2 *g* (1 Atom) Natrium unter den bei der Darstellung des Äthylesters angegebenen Bedingungen eingetragen und, wie dort beschrieben, weiter verfahren. So wurden 5 *g* einer kristallisierten Substanz erhalten, die sich als nicht einheitlich erwies. Sie wurde zunächst, um ölige Beimengungen zu entfernen, aus möglichst wenig Alkohol umgelöst. Hierauf wurde mit tiefsiedendem Petroläther, der etwas Benzol enthielt, so lange ausgekocht, bis der nach dem Erkalten der Flüssigkeit bleibende Rückstand einen Schmelzpunkt von 135—139° zeigte. Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt dieser Verbindung auf 144—145°. Lange, weiße, verfilzte Nadeln, die sich mit dem von Dootson[15] erhaltenen 4, 6-Dioxy-benzol-dikarbonsäure (1, 5)-essigsäure (2)-trimethylester als identisch erwiesen.

Die Petroläther-Benzollösung wurde vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand kristallisierte langsam. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt 107—108° erreicht. Der Schmelzpunkt ist nicht leicht in die Höhe zu bringen. Der Stoff kristallisiert aus Alkohol in Tafeln oder Nadeln, aus Petroläther-Benzol scheiden sich gedrungene Kristalle ab. Wie der Äthylester löst sich auch diese Verbindung bereits in Sodalösung und gibt bei der Verseifung mit Lauge Orzin. Die Analysen stimmten auf einen Orzin-dikarbonsäure-dimethylester.

5·686 *mg* Substanz gaben 11·558 *mg* CO_2, 2·399 *mg* H_2O
0·0729 *g* „ „ (Zeisel) 0·1422 *g* AgJ.

$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. C 54·97, H 5·03, OCH_3 25·83%.
Gef. C 55·44, H 4·72, OCH_3 25·77%.

[15] F. W. Dootson, Journ. Chem. Soc. London 77, 1900, S. 1196 ff.

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, schreiben wir dem Stoff die Konstitution eines 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4)-dimethylesters zu.

1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4)-dimethylester und 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4)-dimethylester.

4 *g* des 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzol-dikarbonsäure (2, 4)-dimethylesters wurden in 150 cm^3 absolutem Äther fast ganz gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 8 cm^3 Nitrosomethylurethan über Nacht stehen gelassen. Unter Stickstoffentwicklung ging die noch ungelöste Substanz in Lösung. Am nächsten Tage wurde die gelbe Lösung filtriert, der Äther abdestilliert, der ölige Rückstand in Äther gelöst und mit 7%iger Kalilauge erschöpfend ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und die ausfallenden weißen Kristalle mit Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1·5 *g* einer weißen Substanz, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol bei 124—125° konstant blieb. Körnige Aggregate, die sich in Sodalösung auflösen. Die Analyse stimmte gut auf die Bruttoformel $C_{12}H_{14}O_6$; der Körper ist also ein Halbäther der unmittelbar vorher beschriebenen Verbindung.

5·346 *mg* Substanz gaben 11·071 *mg* CO_2, 2·686 *mg* H_2O
0·0589 *g* „ „ (Zeisel) 0·1630 *g* AgJ.
$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56·66, H 5·55, OCH_3 36·61%.
Gef. C 56·48, H 5·62, OCH_3 36·56%.

Die mit Lauge ausgeschüttelte Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Verjagen des Lösungsmittels 3·3 *g* eines gelblichen Öles, das beim längeren Stehen allmählich kristallisierte. Der Stoff wurde aus tiefsiedendem Petroläther umgelöst. Weiße Tafeln, die bei 56—57° schmelzen, in Lauge unlöslich sind und sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Die Analyse stimmte auf einen Orzin-dimethyläther-dimethylester.

0·0530 *g* Substanz gaben (Zeisel) 0·1845 *g* AgJ.
$C_{13}H_{16}O_6$. Ber. OCH_3 46·28%.
Gef. OCH_3 45·99%.

Der Stoff konnte auch durch Methylierung des Orzin-dikarbonsäure-dimethylesters mit Dimethylsulfat gewonnen werden.

Die Versuche, welche wir anstellten, um den partiell methylierten Körper zu einer Estersäure zu verseifen, schlugen bisher fehl und führten nur zu einer Verbindung, die ihrem Methoxylgehalte nach die entsprechende Orzin-halbäther-dikarbonsäure vorstellen konnte. Ihr Zersetzungprodukt lag bei 180°. Wir haben den Stoff nicht weiter untersucht.

Zinkstaubdestillation der Cetrarsäure.

4 *g* Cetrarsäure wurden mit 1000 *g* Zinkstaub in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Wasserstoffstrom in einem Verbrennungsofen vorsichtig erhitzt. Schon unter 300° begann sich an den kälteren Teilen des Rohres ein gelbliches Öl zu kondensieren, dessen Hauptmenge bei zirka 350° vorging und dessen letzte Reste gegen 500° destillierten. Dieses Öl wurde mit Äther herausgespült und die gelb-grün fluoreszierende Ätherlösung einige Male mit konzentrierter Kalilauge geschüttelt und dann mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 0·6 *g* eines Öles zurück, das nach längerem Stehen geringe Ansätze zur Kristallisation zeigte. Die Laugenauszüge wurden angesäuert und ausgeäthert. Es wurde so 0·1 *g* phenolischer Verbindungen gewonnen.

Um einen Vergleichswert für die Menge von Kohlenwasserstoffen, die bei der Zinkstaubdestillation von phenolischen Substanzen, bezogen und auf aromatische Komplexe, gebildet werden, zu erhalten, unterwarfen wir Resazetophenon unter ähnlichen Bedingungen der Zinkstaubdestillation.

4 *g* Resazetophenon wurden mit 1000 *g* Zinkstaub wie oben erhitzt. Das gelbe Öl erschien in diesem Falle erst bei etwas höherer Temperatur. Es wurde wie oben aufgearbeitet. Wir erhielten 0·15 *g* phenolischer Substanzen und 0·4 *g* indifferenter Stoffe.

Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe erwiesen sich — zumindest zum Großteil — durch die Eigenschaft, mit starker Salpetersäure ein Gemisch von Nitrokörpern zu geben, als aromatisch.

Wir legten der Berechnung die Überlegung zugrunde, daß bei der Zinkstaubdestillation die Hydroxylgruppen und der Karbonylsauerstoff durch Wasserstoff ersetzt werden, das Brückensauerstoffatom verschwindet, die Karboxylgruppen als Kohlendioxyd abgespalten und die Seitenketten zum Großteil abgesprengt werden. Unter der Annahme, daß die Cetrarsäure zwei Benzolringe enthält, lassen sich aus 1 *g* der Flechtensäure 0·52 *g* Kohlenwasserstoffe errechnen, während Resazetophenon 0·58 *g* indifferenter Stoffe erwarten läßt. Das Verhältnis sollte demnach wie 1 : 1·12 liegen, während wir 1 : 0·79 fanden.

Über einige Derivate des 6, 7-Benzo-1, 8-naphtyridins

Von

Georg Koller und Else Strang

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

In einer vor kürzerer Zeit veröffentlichten Abhandlung [1] berichteten wir über eine Synthese eines Stoffes der Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_4N_2$, den wir durch Kondensation von 2-Aminochinolin-3-karbonsäuremethylester mit Natriummalonester gewonnen hatten. Auf Grund der Erfahrungen, welche wir bei der Kondensation von Anthranilsäuremethylester [2] und 2-Aminopyridin-3-karbonsäuremethylester [3] mit Malonester gemacht hatten, schrieben wir der Verbindung die Konstitution eines 2, 4-Dioxy-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridin-3-karbonsäuremethylesters zu. Um die Richtigkeit dieser auf Grund der Analysenwerte gemachten Annahme zu erhärten, haben wir die Verbindung etlichen weiteren Reaktionen unterworfen. Mit Lauge erhitzt, verliert die Verbindung Alkohol und Kohlendioxyd, ein Verhalten, welches für Dioxypyridinkarbonsäureester, deren Karbalkoxygruppe von den beiden Hydroxylresten flankiert wird, charakteristisch ist. Es resultiert ein phenolisches Produkt der Formel $C_{12}H_8O_2N_2$, welches ganz analog den Dioxypyridinen durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in einen Stoff der Bruttoformel $C_{12}H_6N_2Cl_2$ übergeführt werden konnte. Die beiden Chloratome dieser Verbindung konnten durch Erhitzen mit Natriummethylat glatt gegen zwei Methoxylgruppen ausgetauscht werden. Dieser ganze Komplex von Erscheinungen ist nur dann erklärlich, wenn die Kondensation des 2-Aminochinolin-3-karbonsäureesters mit Malonester zur Bildung eines zweiten kondensierten Pyridinringes führt, welcher zwei phenolische Hydroxyle und eine veresterte Karboxylgruppe trägt.

Während es uns, wenn auch mit großen Schwierigkeiten, gelang, das 2, 4-Dichlor-1, 8-naphtyridin mit Hilfe von katalytisch erregtem Wasserstoff zu entchloren und so die Stammsubstanz, das 1, 8-Naphtyridin, zu gewinnen [4], schlugen unsere Hydrierungsversuche beim 2, 4-Dichlor-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridin vollständig

---

[1] G. Koller und E. Strang, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 144, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 620.

[2] G. Koller, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 1108.

[3] G. Koller, Ber. D. ch. G. *60*, 1927. S. 407.

[4] G. Koller, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 1918.

fehl. Die Verbindung nahm zwar beim Schütteln mit Wasserstoff und Palladiumtierkohle ersteren langsam auf, doch wiesen die so gewonnenen amorphen Basen fast denselben Chlorgehalt auf wie das Dichlorbenzonaphtyridin, so daß es uns zwecklos erschien, bei der wahrscheinlichen Kernhydrierung die Entchlorung auf diesem Wege weiterhin anzustreben. Zu einem halogenfreien Körper führte die Reduktion des Dichlorbenzonaphtyridins mit metallischem Natrium in siedendem Alkohol. Dieses intensiv wirkende, bei Pyridinabkömmlingen oft bewährte Reduktionsmittel hydriert das Dichlorprodukt bis zu einem Oktohydrobenzo-1, 8-naphtyridin, dessen drei unversehrte Doppelbindungen mit größter Wahrscheinlichkeit dem Kohlenstoffsechsring angehören.

Während es einem von uns gelang, das 2, 4-Dimethoxy-1, 8-naphtyridinjodmethylat durch Oxydation mit Ferrizyankalium in alkalischer Lösung in das 2, 4-Dimethoxy-8-methyl-1, 8-naphthyridon (7) überzuführen, scheiterten die Versuche, welche uns vom 2, 4-Dimethoxy-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridinjodmethylat zum zugehörigen N-Methylnaphtyridon führen sollten.

Experimenteller Teil.

2, 4-Dioxy-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridin.

0·3 *g* des 2, 4-Dioxy-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridin-3-karbonsäureesters wurden mit einer Lösung von 2 *g* Kalilauge in 10 cm^3 Wasser 4 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Der Stoff quillt anfangs zu braunen, gallertigen Massen auf, welche sich nach längerer Zeit vollständig lösen. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die sich abscheidende gallertartige Masse, die später körnige Struktur annimmt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0·24 *g*. Zur weiteren Reinigung wurde der Stoff aus Alkohol umgelöst. Mikroskopische, stark lichtbrechende Täfelchen. F. P. 343°. Der Stoff löst sich in Soda und Lauge.

4·721 *mg* Substanz gaben 11·805 *mg* CO_2, 1·682 *mg* H_2O.
3·064 *mg* „ „ 3·77 cm^3 N, (31°, 750 *mm*) nach Pregl-Dumas.
$C_{12}H_8O_2N_2$. Ber. C 67·90, H 3·84, N 13·20%.
Gef. C 68·18, H 3·98, N 13·61%.

2, 4-Dichlor-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridin.

0·24 *g* des 2, 4-Dioxy-6, 7-benzo-1, 8-naphtyridins wurden in einem Schliffkolben mit 17 cm^3 Phosphoroxychlorid 3½ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Der Stoff geht unter Salzsäuregasentwicklung in Lösung. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten unter Kühlung in 300 cm^3 Wasser ausgegossen und die sich abscheidenden Massen mit Äther aufgenommen. Das mit Pottasche getrocknete Lösungsmittel ließ beim Abdestillieren

0·22 *g* einer in gelblichen Nadeln anschießenden Substanz, deren Schmelzpunkt bei 191° lag, zurück. Durch Sublimieren im Vakuum und Umlösen aus Alkohol wurde der Stoff in Form von langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 195·5—196·5° gewonnen.

0·1125 *g* Substanz gaben 0·2403 *g* CO_2, 0·0287 *g* H_2O
0·1326 *g* „ „ 0·1545 *g* AgCl (nach Carius)
0·0675 *g* „ „ 0·0782 *g* AgCl („ Carius)
4·871 *mg* „ „ 0·486 *cm*³ N (24°, 750 *mm*) (nach Pregl-Dumas).
$C_{12}H_6N_2Cl_2$. Ber. C 57·83, H 2·42, Cl 28·48, N 11·24%.
Gef. C 58·25, H 2·85, Cl 28·80, N 10·98%.
Cl 28·59.

Die Verbindung gibt bei der Verbrennung leicht zu tiefe Kohlenstoffwerte.

2,4-Dimethoxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridin.

0·5 *g* der Dichlorverbindung wurden in 20 *cm*³ absolutem Methylalkohol gelöst und eine Auflösung von 0·1 *g* Natrium in 20 *cm*³ absolutem Methylalkohol hinzugefügt. Nach 7stündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und die sich in feinen weißen Nadeln abscheidende Substanz mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren 0·5 *g* einer leicht gelb gefärbten kristallinischen Masse, welche sehr leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther und Wasser löslich ist. Die Verbindung wurde aus Wasser umgelöst. Die mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung schmilzt unter Wasser und scheidet sich in Form von zarten weißen Nadeln ab. Die Lösungen fluoreszieren blau. F. P. 152—153°.

0·0560 *g* Substanz gaben 0·1097 *g* AgJ (nach Zeisel).
2·975 *mg* „ „ 0·305 *cm*³ N (21°, 747 *mm*) (nach Pregl-Dumas).
$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. OCH_3 25·84, N 11·66%.
Gef. OCH_3 25·71, N 11·69%.

Jodmethylat.

0·5 *g* des 2,4-Dimethoxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridins wurden mit 10 *cm*³ Jodmethyl 48 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit war zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Die Verbindung wurde aus Alkohol umgelöst. Orangerotes Kristallpulver, mikroskopische Nadeln. F. P. 158° unter Zersetzung.

0·0768 *g* Substanz gaben 0·0469 *g* AgJ (nach Carius).
$C_{15}H_{15}O_2N_2J$. Ber. J 33·22%.
Gef. J 32·94%.

Oktohydro-6,7-benzo-1,8-naphtyridin.

1 *g* des 2,4-Dichlor-6,7-benzo-1,8-naphtyridins wurde in 75 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst und nach Vorwärmen auf dem kochenden Wasserbad in rascher Folge 7·5 *g* Natrium eingetragen

und weiterhin 75 cm^3 Alkohol hinzugefügt. Nachdem der Alkohol mit Dampf übergetrieben war, wurde die ölige Tropfen enthaltende Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein gelbliches Öl, welches nach längerem Stehen zum Teil kristallisierte. Die Versuche, durch fraktionierte Sublimation im Vakuum den kristallisierten Körper von den öligen Beimengungen zu trennen, verliefen unbefriedigend. Wir versetzten daher mit wenig Äther und brachten die ungelösten Bestandteile rasch auf eine Nutsche. Ausbeute 0·2 *g*. Der Stoff ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Farblose Nadeln aus Alkohol, welche bei 158—159° schmelzen. Die Substanz wirkt auf Goldchloridlösungen reduzierend.

0·0524 *g* Substanz gaben 0·1474 *g* CO_2, 0·0402 *g* H_2O.
2·470 *mg* „ „ 0·336 cm^3 N (21°, 745 *mm*) (nach Pregl-Dumas).
$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. C 76·54, H 8·57, N 14·89%.
Gef. C 76·72, H 8·39, N 15·49%.

Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen

IV. Die Drehung einiger synthetischer Isochinolinderivate

Von

Wolfgang Leithe

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

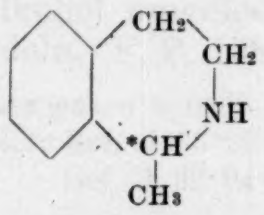
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Von den optisch aktiven Alkaloiden mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom kommt der Gruppe der Isochinolinbasen hervorragende Bedeutung zu. In Fortführung dieser Untersuchungsserie über die Drehung aktiver Basen[1] ist daher das Studium der optischen Eigenschaften von einfachen synthetischen Abkömmlingen dieser Körperklasse von Interesse.

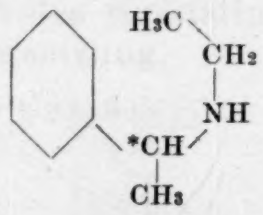
Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit dem 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin und dem 1-Phenyl-tetrahydro-isochinolin. Beide Verbindungen wurden in ihrer Linksform rein dargestellt und ihre Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln sowie als Chlorhydrat eingehend untersucht.

Die Synthese der beiden Körper nahm ihren Ausgang von den entsprechenden bereits bekannten 3,4-Dihydro-isochinolinbasen[2], welche bei der Hydrierung mit Natrium in absolutem Äthylalkohol glatt die entsprechenden Tetrahydro-verbindungen lieferten. Diese wurden auf Grund ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms mit Hilfe von Weinsäure in ihre optisch aktiven Komponenten zerlegt, wobei die Linksformen der beiden Basen rein erhalten werden konnten.

Das 1-Methyl-tetrahydro-isochinolin (I) bietet die Möglichkeit, den Einfluß des Ringschlusses auf die Drehung aktiver Basen zu studieren, indem man seine Drehung mit dem Drehwert der entsprechenden ringoffenen Base, dem N-Monoäthyl-α-Phenyl-äthylamin (II) vergleicht.



I.



II.

[1] I., II. und III. Mitt. s. Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 40; *51*, 1929, S. 381; *52*, 1929, S. 151; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 516; *138*, 1929, S. 129; *138*, 1929, S. 319.

[2] Diese Basen wurden auf Grund freundlicher Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. E. Späth nach einer von ihm de nächst zur Veröffentlichung gelangenden Methode dargestellt.

Dieser Körper wurde aus dem aktiven α-Phenyl-äthylamin durch Einführung einer Äthylgruppe dargestellt.

Zum Vergleich der Drehwerte verschiedener Körper muß immer die Molekularrotation $[M]_D = \frac{[\alpha]_D . M}{100}$ herangezogen werden. Diese beträgt für l-1-Methyl-tetrahydro-isochinolin $[M]_D = -116{\cdot}9$, für l-N-Äthyl-α-phenyl-äthylamin $[M]_D = -89{\cdot}5$.

Es zeigt sich somit, daß die Rotation des Isochinolinkörpers etwas höher liegt als die der ringoffenen Base, die Differenz aber bei weitem nicht an jene heranreicht, die bezüglich des Drehvermögens beim Ringschluß von Oxysäuren, Oxyaldehyden usw.[3] beobachtet wurde. Der Umstand, daß der Einfluß der Ringbildung nur dort so stark ist, wo damit eine wesentliche (auch bezüglich der Lichtbrechung bemerkbare) Veränderung von drehungsbestimmenden Gruppen (Hydroxyl-, Karboxyl-, Aldehydgruppe) verbunden ist, rechtfertigt die Annahme, daß nicht so sehr die sterische Wirkung der Ringbildung (Ringspannung), sondern die erwähnte Änderung der Gruppenfunktionen als Hauptursache der durch den Ringschluß bewirkten Drehungsverschiebung aufzufassen ist. Es ist ja auch bezüglich des Brechungsvermögens die Bildung fünf- und mehrgliedriger Ringsysteme optisch unwirksam.

Das l-1-Phenyl-tetrahydro-isochinolin zeigt eine Molekularrotation von $[M]_D = -86{\cdot}4$ (in Zyklohexan), somit ein geringeres Drehungsvermögen als das 1-Methyl-tetrahydro-isochinolin, obwohl die Zahl der optisch wirksamen Substituenten am Asymmetriezentrum vermehrt worden ist. Die Ursache ist darin zu suchen, daß durch Einführung eines zweiten Phenylrestes nunmehr zwei Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms an Phenylgruppen geknüpft sind. Hiedurch kommt der Molekel an dieser Stelle eine gesteigerte Symmetrie zu, die sich in Abnahme der Drehung äußert. Daß die Wirkungen der beiden Phenylreste einander ausgleichen, geht auch aus dem weiter unten ausgeführten Einfluß des Lösungsmittels und der Drehungsumkehr des Chlorhydrates hervor.

Es wurde auch das Benzyl-tetrahydro-isochinolin, der Stammkörper zahlreicher Isochinolin-alkaloide, dargestellt und die Spaltung in die optisch aktiven Komponenten vorgenommen. Die hiebei erhaltene Base zeigte aber nur eine sehr geringe Drehung, $[\alpha]_D = -5{\cdot}0$, $[M]_D = -11{\cdot}2$. Da die natürlichen optisch aktiven Isochinolinbasen dieses Typus, die sich allerdings durch Methyl am Stickstoff sowie sauerstoffhaltige Reste am Benzolkern unterscheiden, wie Laudanosin, Codamin u. a., starkes Drehvermögen zeigen, müssen erst besonders stichhaltige Argumente für die optische Reinheit dieser Base erbracht werden, bevor weitergehende Schlüsse aus diesem Drehwert vorgenommen werden dürfen.

[3] Vgl. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 137.

Die Drehungsbestimmung der beiden Basen wurde wieder in mehreren Lösungsmitteln ausgeführt, um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung dieser Basen untersuchen zu können. Während sich hiebei das 1-Methyl-tetrahydro-isochinolin analog dem Phenäthylamin als wenig beeinflußbar erwies, zeigte sich beim *l*-Phenyl-tetrahydro-isochinolin, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf den Drehwert dieser Base sehr stark ist und den beim Pipekolin (vgl. I. Mitt.) beobachteten Erscheinungen auffallend nahekommt, wie aus untenstehender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Äther	Zyklohexan	Benzol	CCl_4	$CHCl_3$	Äthylalkohol	Methylalkohol
$[\alpha]_D$ *d*-Pipekolin ..	+ 35·3	+ 35·9 (n.-H)	+ 30·0	+ 20·4	+ 18·7	+ 9·4	+ 7·7
$[\alpha]_D$ *l*-Phenyl-tetrahydro-isochinolin .	— 43·4	— 41·2	— 25·1	— 47·6	— 12·4	— 11·4	— 7·4
v_L *l*-Phenyl-tetrahydro-isochinolin (spezif. Lösungsvol.)		0·919	0·902		0·891	0·871	0·860

Eine andere sehr bemerkenswerte Erscheinung zeigte sich bei der Untersuchung von Lösungen der beiden Basen in Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung von Methyl-tetrahydro-isochinolin gab gleich nach dem Einfüllen einen gut ablesbaren und übereinstimmenden Drehwert, bald aber wurde der Rohrinhalt durch reichliche Kristallabscheidung undurchsichtig. Beim Phenylderivat zeigte sich erst ein abnorm hoher Drehwert, bevor sich auch hier Kristalle abschieden. Diese erwiesen sich als die Chlorhydrate der Basen. Es wird demnächst Genaueres über diese merkwürdige Reaktion berichtet werden. Damit dürfte auch die Unstimmigkeit der Refraktion von CCl_4-Lösungen verschiedener Basen zu erklären sein, die in früheren Untersuchungsreihen (vgl. III. Mitt.) so störend gewirkt hat.

Es hatte sich früher (III. Mitt.) gezeigt, daß zwischen der Änderung des Drehvermögens und der Refraktion, insbesondere aber dem spezifischen Volumen der Basen in Lösung weitgehende Übereinstimmung besteht. Es wurde deshalb das spezifische Lösungsvolumen v_L des Phenyl-tetrahydro-isochinolins nach der Mischungsregel $v_L = \frac{1}{p}\left(\frac{100}{d_{\text{Gem.}}} - \frac{100-p}{d_{\text{Lsgm.}}}\right)$ bestimmt. Wie früher, zeigt auch hier diese Größe mit der spezifischen Drehung Parallelität. (Siehe Tabelle I.)

Es wurde auch die Drehung der Chlorhydrate der beiden Isochinolinbasen untersucht. Das Chlorhydrat des *l*-Methyltetrahydro-isochinolins zeigt eine beträchtliche Drehung im gleichen Sinn wie die Base. Nach der früher (I) ausgesprochenen

Auffassung tritt hier der Anteil der Iminogruppe an der Drehung schon sehr stark zurück. Im Gegensatz hiezu zeigt das Chlorhydrat des 1-Phenyl-tetrahydro-isochinolins in Alkohol Drehungsumkehr. Die relativ niedere Drehung dieser Base, ihre Beeinflussung durch die Lösungsmittel und die Drehung des Salzes stellen das 1-Phenyl-tetrahydro-isochinolin in unmittelbare Beziehung zum Pipekolin. Dies ist wohl nur so zu deuten, daß sich der Einfluß der beiden Phenylgruppen kompensiert hat und die Wirkung der Iminogruppe hiedurch wieder deutlicher hervortritt. Es zeigt sich somit, daß zwei optisch gleichartige Gruppen am Asymmetriezentrum, die für sich allein einen bedeutenden Effekt auf die Drehung ausüben, sich in ihrer Wirkung aufheben. (Bei völliger Identität zweier Reste wird die Drehung naturgemäß gleich Null.) Dieses Ergebnis, das ja mit dem Wesen der Asymmetrie im Einklang steht, erinnert wieder an die alte Theorie vom Asymmetrieprodukt von G u y e, die freilich infolge ihrer einseitigen Betonung der Massenverhältnisse längst verlassen ist.

Schließlich seien noch einige Bemerkungen über die Vergleichbarkeit von Drehwerten verschiedener Substanzen angeschlossen. Die Molekularrotation ist im Gegensatz zur Molekularrefraktion eine Funktion der Temperatur. Ihre Bestimmung sollte daher eigentlich nicht bei gleichen, sondern bei „übereinstimmenden" Temperaturen vorgenommen werden. Es wird daher noch zu untersuchen sein, wie weit die Temperaturabhängigkeit der Drehung beim Vergleich der Drehwerte verschiedener Basen zu berücksichtigen ist. Eine weitere Beschränkung konnte in der einseitigen Wahl der Lichtart (*D*-Linie) liegen. Ich habe aber an den bisher untersuchten Basen Rotationsdispersionsmessungen vorgenommen, mit dem Ergebnis, daß die R o t a t i o n s d i s p e r s i o n dieser Verbindungen als „einfach" zu bezeichnen ist[4], da sie sich in befriedigender Weise durch das erste Glied der D r u d e schen Dispersionsgleichung ausdrücken läßt. Die *D*-Werte sind daher untereinander vergleichbar. Über diese Messungen wird demnächst berichtet werden.

Darstellung und Beschreibung der Präparate.

d-l-1-Methyl-tetrahydro-isochinolin.

8 *g* 1-Methyl-3, 4-dihydro-isochinolin wurden in 150 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst und in die erwärmte Lösung 14 *g* Natriummetall eingetragen. Nach Abflauen der anfangs stürmischen Reaktion wurde am Wasserbad erwärmt und unter weiterem Alkoholzusatz das Natrium möglichst rasch in Lösung gebracht. Hierauf wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol abgedampft. Sodann wurde mit Ätzkali stark alkalisch gemacht und die in Frei-

[4] Vgl. Lowry, Journ. Chem. Soc. London *125*, 1924, S. 2511.

heit gesetzte Base entweder mit Wasserdampf übergetrieben oder mit Äther extrahiert. Die Base siedet bei 233° (745 *mm*).

Das Pikrat der Base schmilzt bei 187°.

5·330 *mg* Substanz: 2·020 *mg* H_2O, 9·950 *mg* CO_2 (Pregl).
Ber. für $C_{10}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$: C 51·04, H 4·29%.
Gef.: C 50·91, H 4·24%.

Spaltung in die optisch aktiven Komponenten.

Die Base wird mit der zur Bildung des Bitartrates nötigen Menge (10% Überschuß) Rechtsweinsäure in wässeriger Lösung versetzt und zur schwachen Sirupkonsistenz eingedampft. Die nach einigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle wurden viermal aus wenig Wasser umgelöst, bis sie schließlich in sehr schön ausgebildeten großen Kristallaggregaten erhalten wurden. Schmelzpunkt des reinen Bitartrates 92°.

Das so gereinigte Bitartrat wurde in Wasser gelöst, die Base mit Ätzkali in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und in einem großen Kugelrohr im Vakuum bei 120° Luftbadtemperatur destilliert.

$$d_{20} = 1{\cdot}024.$$

6·120 *mg* Base: 18·180 *mg* CO_2, 4·815 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_{10}H_{13}N$: C 81·57, H 8·91%.
Gef.: C 81·02, H 8·80%.

Das Chlorhydrat der Base schmilzt bei 213°.

Darstellung von N-monoäthyl-α-phenäthylamin.

Reines *l*-α-Phenäthylamin wurde in der 25fachen Menge Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Bromäthyl versetzt. Nachdem auch nach längerem Erwärmen keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde die Hauptmenge des Chloroforms abgedampft, mit Äther aufgenommen und mit einer ätherischen Lösung der berechneten Menge Jodäthyl tropfenweise unter heftigem Schütteln versetzt. Aus dem nach einigem Stehen ausgeschiedenen Salzbrei wurde mit Ätzkali ein Basengemisch in Freiheit gesetzt, das sich durch fraktionierte Kristallisation der Pikrate leicht trennen ließ. Durch mehrfaches Umlösen aus Benzol konnte ein einheitliches Produkt derber Prismen vom Schmelzpunkt 145° isoliert werden, dessen Analysen auf das Pikrat des erwarteten Monoäthylderivates stimmten.

4·610 *mg* Substanz: 8·525 *mg* CO_2, 2·055 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_{10}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$: C 50·77, H 4·80%.
Gef.: C 50·43, H 4·99%.

Die mit Ätznatron in Freiheit gesetzte Base destillierte im Kugelrohr (16 *mm*) bei 100° Luftbad.

$$d_{20} = 0{\cdot}913, \quad [\alpha]_D^{20} = -60{\cdot}0.$$

Darstellung des 1-Phenyl-tetrahydro-isochinolins.

1-Phenyl-3-4-dihydro-isochinolin wurde wie oben mit Natrium in absolutem Alkohol reduziert. Die nach dem Vertreiben des Alkohols aus der salzsauren Lösung mit Ätzkali in kristallinen Flocken ausgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Einengen der ätherischen Lösung rein in schön ausgebildeten langen Prismen vom Schmelzpunkt 97° erhalten. Die Base ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in kaltem Äthylalkohol und Äther.

5·490 *mg* Substanz: 17·250 *mg* CO_2, 3·580 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_{15}H_{15}N$: C 86·07, H 7·23%.
Gef.: C 85·69, H 7·30%.

Die inaktive Base wurde wie oben mit Weinsäure in das Bitartrat verwandelt, das nach viermaligem Umlösen aus Wasser den konstanten Schmelzpunkt 187° zeigte. Die mit Ätzkali in Freiheit gesetzte Base wurde aus Petroläther umgelöst und so rein vom Schmelzpunkt 84° erhalten. Sie ist in allen untersuchten Lösungsmitteln viel leichter löslich als die Racembase.

4·090 *mg* Substanz: 12·840 *mg* CO_2, 2·590 *mg* H_2O (Pregl).
Ber. für $C_{15}H_{15}N$: C 86·07, H 7·23%.
Gef.: C 85·62, H 7·09%.

Chlorhydrat Schmelzpunkt 204° (aus Äther-Alkohol).

Ausführung der Messungen.

Die Drehungsbestimmungen wurden in dem früher (I) beschriebenen Mikro-Polarisationsapparat in einem Polarisationsrohr von 1 *dm* Länge und ½ cm^3 Inhalt ausgeführt. Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Einwägen in kleine Stöpselfläschchen von 1 cm^3 Inhalt.

Die Dichte läßt sich bei leichtflüchtigen Lösungen in so kleiner Menge mit ausreichender Genauigkeit nicht auf direktem Wege bestimmen. Man berechnet diese daher besser aus der Dichte der reinen Substanz und der Dichte des Lösungsmittels nach der Formel $d_{\text{Gem.}} = \dfrac{1}{\dfrac{p}{d_{\text{Subst.}}} + \dfrac{100-p}{d_{\text{Lsgm.}}}}$. Beim 1-Phenyl-tetrahydro-isochinolin konnten die Dichtebestimmungen am Razemkörper herangezogen werden, da früher gezeigt worden ist, daß Razembasen und aktive Basen bezüglich der Dichte weitgehend übereinstimmen.

Die Genauigkeit der Messungen kann mit ± 0·4—0·6 Einheiten der spezifischen Drehung angegeben werden.

Die Dichtebestimmung des *r*-Phenyl-tetrahydro-isochinolins in Lösung wurde in einem Ostwaldschen Pyknometer mit Schliffkappen von 6 cm^3 Inhalt bei genau 20° ausgeführt. Die Werte von v_L sind je nach der Konzentration bis auf ± 2—4 Einheiten der 3. Dezimale verläßlich.

Drehung des *l*-1-Methyl-tetrahydro-isochinolins.

Lösungsmittel	p	d_{20}	c	α	$[\alpha]_D^{20}$
Reine *l*-Base	100	1·024		−81·4	−79·5
Zyklohexan	12·62	0·803	10·13	−8·10	−79·9
Benzol	8·20	0·890	7·30	−6·08	−83·4
CCl_4	6·30	1·548	9·75	−7·70	−79·0
Chloroform	7·31	1·438	10·51	−7·53	−71·6
Äthylalkohol	13·48	0·817	11·01	−7·87	−71·5
Methylalkohol	10·73	0·793	8·51	−6·03	−70·9
Chlorhydrat in Wasser	5·17	1·013	5·24	−1·78	−34·0
Äthylalkohol	7·05	0·813	5·73	−2·44	−42·6

Drehung des *l*-1-Phenyl-tetrahydro-isochinolins.

Lösungsmittel	p	d_{20}	c	α	$[\alpha]_D^{20}$
Äther	8·34	0·733	6·11	−2·65	−43·4
Zyklohexan	6·70	0·795	5·33	−2·20	−41·2
Benzol	14·74	0·907	13·37	−3·35	−25·1
„	4·95	0·888	4·40	−1·05	−23·9
CCl_4	4·11	1·572	6·46	−3·07	−47·6
Chloroform	3·69	1·462	5·40	−0·67	−12·4
Äthylalkohol	9·07	0·813	7·37	−0·84	−11·4
Methylalkohol	11·05	0·820	8·97	−0·66	−7·4
Chlorhydrat in Wasser	9·80	1·02	9·99	−0·90	−9·0
Äthylalkohol	6·20	0·810	5·02	+0·31	+6·2

Volumen des *r*-1-Phenyl-tetrahydro-isochinolins in Lösung bei 20°.

Lösungsmittel	p	$d_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Gem.}}$	v_L
Zyklohexan	2·231	0·7789	0·7838	0·919
Benzol	8·706	0·8786	0·8948	0·902
$CHCl_3$	3·646	1·4838	1·4666	0·891
Äthylalkohol	7·324	0·7913	0·8098	0·871
Methylalkohol	5·186	0·7915	0·8049	0·860

Untersuchung über die Bildungsmöglichkeit von Tetrazomethan, CN_4

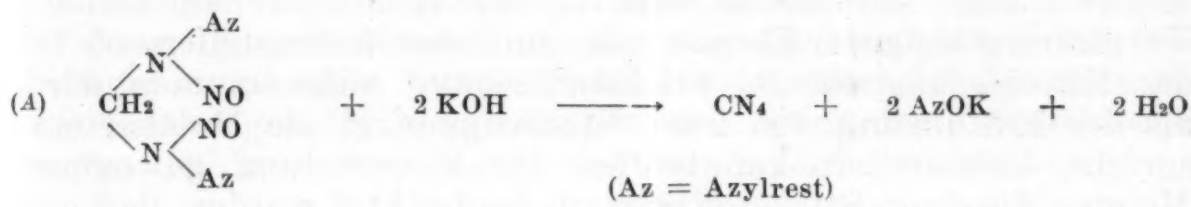
Von

Heinz Holter und Hermann Bretschneider

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Eine Substanz, die sich vom Diazomethan in der Weise ableitet, daß dessen beide Methylen-wasserstoffatome durch den Diazorest $N_2<$ ersetzt sind, könnte sich folgendermaßen bei der Zersetzung von N-nitrosierten N-Azylderivaten des Methylendiamins durch Alkali bilden, in einer Reaktion, die analog ist der bekannten Bildung des Diazomethans aus N-Nitroso-N-Azyl-methylaminen:



(Az = Azylrest)

In diesem Reaktionsschema ist nicht darauf Rücksicht genommen, ob sich die Bildung von Tetrazomethan über die Zwischenstufe eines Diazotates vollzieht, wie sie Hantzsch[1] für das Diazomethan nachgewiesen hat, und ferner, ob die Verseifung der beiden symmetrischen Hälften des nitrosierten Moleküles in einer Reaktion oder stufenweise vor sich gehe.

Als Ausgangsmaterial für die Verwirklichung einer derartigen Umsetzung schien das von Hock und Conrad[2] bereits beschriebene Methylen-bis-urethan geeignet, wenn es gelang, zwei Nitrosogruppen in sein Molekül einzuführen. Trotz der Zweifel an der Möglichkeit der Existenz einer derart labilen Atomgruppierung, wie sie das Molekül CN_4 auszeichnen mußte, schien uns die Substanz interessant genug, um die möglicherweise zu ihrer Bildung führende Reaktion zu studieren. Und es scheint nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung tatsächlich die Hypothese, daß Tetrazomethan zumindest intermediär auftreten kann, die nächstliegende Erklärungsmöglichkeit für die im nachfolgenden beschriebenen Umsetzungen zu bieten.

Läßt man nitrose Gase auf Methylen-bis-urethan in ätherischer Suspension einwirken, so geht die Substanz in Lösung und es hinterbleibt nach dem Abdampfen des Äthers ein gelbes

[1] Ber. D. ch. G. *35*, 1902, S. 897.
[2] Ber. D. ch. G. *36*, 1903, S. 2206.

Öl, welches Eigenschaften zeigt, die für das Vorliegen eines Stoffes von der angenommenen Struktur sprechen. Durch Alkalien aller Art wird es unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Trägt man ganz konzentrierte Lauge bei tiefer Temperatur in die ätherische Lösung der Substanz ein, so scheidet sich ein Alkalisalz ab, das bei geringer Erhöhung der Temperatur unter Gasentwicklung, die sich zu explosionsartiger Heftigkeit steigern kann, wieder zerfällt, und von uns infolge seiner Labilität vorläufig noch nicht näher untersucht wurde. Wir können daher nichts darüber aussagen, ob es sich um das Alkalisalz einer enolisierten Form des Nitroso-methylen-bis-urethans handelt, oder ob ein Methylen-bis-diazotat vorliegt.

Die Reindarstellung des Nitroso-methylen-bis-urethans stieß infolge seiner Zersetzlichkeit auf so große Schwierigkeiten, daß wir gezwungen waren, den Beweis für die angenommene Konstitution der Verbindung auf indirektem Weg zu führen. Es gelang uns nämlich nicht, die Substanz vollständig vom Äther und eventuell noch beigemengtem, unverändertem Ausgangsmaterial zu befreien, da bei Destillationsversuchen, auch im Hochvakuum, Zersetzung eintritt, die sich bisweilen bis zur Verpuffung steigert. Es galt also zunächst festzustellen, ob bei der Nitrosierung so viel Stickstofftrioxyd aufgenommen wird, als der Einführung von zwei NO-Gruppen in die Molekel entspricht. Tatsächlich konnte bei der Verwendung gewogener Mengen flüssigen Stickstofftrioxyds beobachtet werden, daß erst nach dem Hinzufügen von einem Mol N_2O_3 eine weitere Zugabe nicht mehr verbraucht wurde, was daran kenntlich wird, daß die blaugrüne Farbe der Lösung längere Zeit bestehen bleibt. Zum zweiten wurde untersucht, welcher Bruchteil vom Gesamtstickstoffgehalt des Nitrosierungsproduktes sich durch Alkali entbinden läßt. Es wurde zu diesem Zweck das ölige Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei tiefer Temperatur soweit als möglich vom Äther befreit und von der so erhaltenen Substanz einerseits der Gesamtstickstoffgehalt nach Dumas bestimmt, ein anderer Teil durch Alkali zersetzt. Dabei zeigte sich, daß ca. 90% des Stickstoffes der rohen Substanz in der durch die Formel eines doppelt nitrosierten Methylen-bis-urethans dargestellten Konfiguration vorliegen. Berücksichtigt man noch die später zu besprechenden Nebenreaktionen, bei denen nur ein Teil des Stickstoffs in Freiheit gesetzt wird (siehe S. 968), so erklärt sich zwangslos auch die Differenz von 10% und es kann also mit dem Vorliegen eines noch höheren Prozentsatzes an N_2 in der durch die Formel geforderten Konfiguration gerechnet werden. Ein dritter Versuch, den Konstitutionsbeweis zu führen, nämlich die Reduktion des Nitrosokörpers zum entsprechenden Hydrazin, schlug leider fehl[3]. Doch werden alle im nachfolgenden beschriebenen Reaktionen der

[3] Auch Klobbie (Rec. trav. chim. 9, 1890, S. 150) gelang es nicht, bei der Reduktion von Nitroso-methyl-urethan das entsprechende Hydrazin zu erhalten.

Substanz nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchung am besten durch die Annahme der Formel eines N-Dinitroso-methylen-bis-urethans erklärt.

Was nun die Reaktion dieser Substanz mit Alkali betrifft, so sei vorwegnehmend bemerkt, daß sie nicht einsinnig den eingangs (*A*) schematisch dargestellten Verlauf nimmt, sondern daß sich Nebenprodukte bilden, über deren Natur und Entstehung wir bislang nur zum Teil im klaren sind. Wohl aber hoffen wir im folgenden zeigen zu können, daß das gesuchte Tetrazomethan bei der Reaktion zumindest intermediär auftritt, wenngleich uns seine Isolierung trotz aller darauf verwendeten Mühe nicht gelungen ist. Die Bearbeitung der Reaktion gestaltete sich, sobald wir die vorläufige Unmöglichkeit einer Isolierung des Tetrazomethans in Substanz oder auch nur in Lösung erkannt hatten, derart, daß wir versuchten, es in statu nascendi auf Stoffe einwirken zu lassen, mit denen es unter Bildung leicht identifizierbarer Umsetzungsprodukte reagieren konnte, die uns dann erlauben sollten, einen Schluß auf die vorübergehende Anwesenheit von Tetrazomethan im Reaktionsgemisch zu ziehen. Als solche Substanzen kamen in Betracht: Wasser, die zur Herstellung des zersetzenden Alkoholats verwendeten Alkohole und schließlich aromatische Substanzen mit orthoständigen Hydroxylgruppen, mit denen das Tetrazomethan unter Bildung von Methylenäthern reagieren konnte.

1. Einwirkung von Wasser: Tetrazomethan sollte sich mit Wasser unter Bildung von Formaldehyd umsetzen nach der Gleichung

$$CN_4 + H_2O = CH_2O + 2\,N_2.$$

Wenn man Nitroso-methylen-bis-urethan in ätherischer Lösung mit wässeriger Lauge zersetzt, so läßt sich Formaldehyd mit Dimedon in beträchtlicher Menge nachweisen. Führt man die Zersetzung mit methyl-alkoholischem Kali in Gegenwart von Wasser durch, so bildet sich ebenfalls Formaldehyd, aber in geringerer Menge. Der Ausfall bei dieser Versuchsanordnung erklärt sich durch die sogleich zu besprechende Reaktion des Tetrazomethans mit Alkoholen. Bei völligem Wasserabschluß endlich — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen — werden nur ganz verschwindende Mengen von Formaldehyd gebildet. Dem Einwand, daß auch Methylen-bis-urethan (das im Reaktionsgemisch stets in geringer Menge vorhanden ist) durch alkalische Hydrolyse Formaldehyd liefern könnte, wurde dadurch begegnet, daß wir die Einwirkung von Alkali auf diese Substanz unter sonst gleichen Bedingungen prüften. Es konnte dabei Formaldehyd auch nicht spurenweise nachgewiesen werden. Damit fiel auch unsere Befürchtung weg, daß die im folgenden beschriebenen Methylenierungen durch im Reaktionsgemisch hydrolytisch aus dem stets anwesenden Methylen-bis-

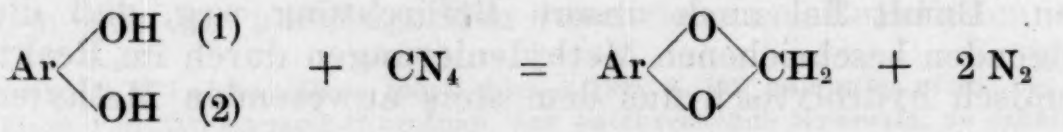
urethan erzeugten Formaldehyd vollzogen würden. Wir haben überdies noch versucht, Brenzkatechin direkt mit Methylen-bis-urethan in alkalischer und saurer Lösung zu methylenieren. Das Ergebnis war durchaus negativ.

2. Reaktion mit Alkoholen: Sind im Reaktionsgemisch der alkalischen Zersetzung statt Wasser Alkohole vorhanden, das heißt, führt man die Zersetzung mit Alkoholaten durch, so sollten sich formelgemäß in ganz analoger Reaktion die entsprechenden Methylen-dialkyl-äther (Formaldehydazetale) bilden:

$$2\ R.OH + CN_4 = R.O.CH_2.O.R + 2\ N_2.$$

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichung gestaltete sich sehr schwierig, weil die Isolierung der Methylenäther aus dem öligen Reaktionsgemisch sich nur durch fraktionierte Destillation bewerkstelligen ließ. Es ist uns daher noch nicht möglich, über den Grad der Reaktionsfreudigkeit verschiedener Alkohole dem Tetrazomethan gegenüber eine Aussage zu machen. Wir nahmen davon Abstand, diese Reaktion am Methyl- und Äthylalkohol zu untersuchen, weil im Hinblick auf die Siedepunkte der entstehenden Äther deren Isolierung sehr schwer fallen mußte. Günstiger schienen die Verhältnisse beim Propylalkohol zu liegen, und tatsächlich gelang es uns, eine kleine Menge des Methylen-propyl-azetales bei der Zersetzung des Nitroso-methylen-bis-urethans mit Natriumpropylat zu erhalten. Aus dem durch Zersetzung des Nitrosokörpers mit Natriumbenzylat resultierenden Reaktionsgemisch gelang es uns nicht, den erwarteten Methylenäther zu fassen. Die Aufarbeitung ergab an Stelle dieses Körpers eine ölige Substanz von der Formel $C_{10}H_{13}O_3N$, auf die wir später noch zu sprechen kommen werden.

3, Umsetzung mit *o*-Phenolen: Das Studium dieser Reaktion schien besonders interessant im Hinblick auf das häufige Vorkommen der Methylen-dioxy-Gruppe in Naturkörpern. Es liegen daher auch bereits Untersuchungen vor, die sich mit der Ausarbeitung von präparativ brauchbaren Methoden zur Einführung der Methylen-dioxy-Gruppe in *o*-Phenole befassen. Doch scheint es, soweit uns bekannt ist, nicht gelungen zu sein, ein allgemein befriedigendes Methylenierungsverfahren aufzufinden. Wir hofften nun, daß im Tetrazomethan, welches nach untenstehender Gleichung in Reaktion treten sollte, ein Methylenierungsmittel vorliegen könnte, dessen Handhabung sich so elegant gestaltet wie die des ähnlichen Diazomethans bei Methylierungen.



Diese Hoffnung erfüllte sich nun leider nicht, und zwar hauptsächlich aus dem Grund, weil es uns, wie schon erwähnt wurde, nicht gelang, das Tetrazomethan zu isolieren und also analog dem Diazomethanverfahren die Methylenierungen mit der reinen oder gelösten Substanz durchzuführen. Wir mußten daher bei allen unseren Versuchen die Phenole der Einwirkung des alkalischen Reaktionsmediums aussetzen, um mit ihnen das Tetrazomethan in statu nascendi abzufangen, was der Hauptgrund dafür sein dürfte, daß die Ausbeute an Methylenäthern in wechselndem, jedoch stets erheblichem Maße leidet. Außerdem kommt als Grund für die Verschlechterung der Ausbeute noch die große Reaktionsfähigkeit sowohl des Tetrazomethans selbst als der Ausgangssubstanz in Betracht, die zahlreiche, für uns derzeit in ihrer Gesamtheit noch nicht übersehbare Nebenreaktionen im Gefolge hat. Immerhin gelang es uns in allen untersuchten Fällen den gewünschten Methylenäther aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Wir untersuchten die Einwirkung von Tetrazomethan auf ein einfaches Phenol (Brenzkatechin), ein Aminophenol (1-Amino-3, 4-Dioxybenzol), Protokatechusäuremethylester und schließlich ein Alkaloid (nämlich die durch Abspaltung der Dioxymethylen-Gruppe aus Tetrahydroberberin entstehende, von Späth und Mosettig[4] bereits beschriebene Phenolbase).

Zusammenfassend kann über diese Versuche folgendes gesagt werden: Die Isolierung der Methylenäther aus dem Reaktionsgemisch ist eine Aufgabe, die von Fall zu Fall sehr verschiedenen Schwierigkeiten begegnet; sind die gesuchten Äther Substanzen, an denen eine rationelle Aufarbeitungsmethode einsetzen kann, so lassen sie sich mühelos und oft in großer Reinheit isolieren. Indifferente Körper, wie zum Beispiel der einfache Brenzkatechin-methylenäther, sind naturgemäß oft schwierig zu fassen; Ausbeute und Reinheitsgrad sind wechselnd und nicht leicht reproduzierbar. So ist die Leichtigkeit der Isolierung basischer Substanzen einer der Gründe, die uns erklären, daß wir bei der Methylenierung des Alkaloids die relativ beste Ausbeute zu verzeichnen hatten, ein Resultat, das auf den ersten Blick überraschend scheinen mag, wenn man die komplizierte Natur dieses Körpers in Betracht zieht. Dieses Ergebnis dürfte aber außer auf die eben angeführte Weise noch durch folgende Überlegung zu begründen sein: Nimmt man an — auf eine Stützung dieser Annahme wird sogleich zurückzukommen sein —, daß das Tetrazomethan nur mit freiem Phenol und nicht mit Phenolat reagiert, so ergibt sich, daß infolge der Kurzlebigkeit des Tetrazomethans nur das im Reaktionsgemisch frei vorliegende Phenol methyleniert wird. Es hängt also, da wir gezwungen sind, im alkalischen Medium zu arbeiten, die Menge des durch die Methylenierung erfaßten

[4] Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 1496.

Phenols von dem Grad der Hydrolyse (bzw. Alkoholyse) ab, der das Phenolat unterliegt, und dieser Grad ist naturgemäß wieder abhängig von der Stärke des Phenols. Es erscheint also erklärlich, daß die Ausbeute an Methylenäther bei einer Phenolbase, wie sie im Alkaloid vorliegt, am besten ist. (Die überaus geringe Ausbeute an Aminobrenzkatechinäther spricht nicht gegen die obige Annahme, da das entsprechende Phenol sich durch ganz besondere Empfindlichkeit in alkalischer Lösung auszeichnet.) Wir haben zur Stütze der Annahme, daß das Tetrazomethan mit dem Phenolat nicht reagiert, die analogen Verhältnisse beim Diazomethan untersucht und tatsächlich gefunden, daß bei völligem Alkohol- und Wasserausschluß mit trockenem Natrium-β-Naphthylat in Äther keine Reaktion eintrat.

Die Erwägungen, die über den Zusammenhang zwischen dem Grad der Methylenierung und der Stärke des verwendeten Phenols gemacht wurden, ließen es von vornherein nicht erwarten, daß bei der üblichen Methodik aus Tetrazomethan und Benzoesäure Methylen-dibenzoat gebildet würde, ein schon bekannter Körper, der, wenn vorhanden, nicht zu übersehen war. Diesbezüglich angestellte Versuche blieben auch wirklich erfolglos.

Was die schon mehrfach erwähnten[5] Nebenreaktionen bei der Zersetzung des Nitroso-methylen-bis-urethans durch Alkali anlangt, so ist die an erster Stelle zu erwähnende eine Hydrolyse unter Abspaltung der Nitrosogruppe in Form von salpetriger Säure und Zurückbildung des Methylen-bis-urethans, wie sie Pechmann[6] analog an den Diazomethan liefernden Nitrosokörpern beobachtet hat.

Die dabei freiwerdende salpetrige Säure reagiert mit Alkohol, der durch die Verseifung der Karbäthoxyl-Gruppe des Nitrosokörpers geliefert wird, unter Bildung von Äthylnitrit, welches gelegentlich eines der auf Isolierung des Tetrazomethans abzielenden Versuche nachgewiesen werden konnte.

Durch eben dieselbe Reaktion wird auch die Tatsache erklärt, daß eine ätherische Lösung des Nitrosokörpers, wenn sie nicht unter Wasserausschluß aufbewahrt wird, allmählich sich unter Rückbildung von Methylen-bis-urethan und Entwicklung von Stickoxyden zersetzt. Demgemäß isoliert man auch bei der Aufarbeitung der von Methylenierungsversuchen stammenden Reaktionsmischung stets beträchtliche Mengen des sehr störenden Methylen-bis-urethans.

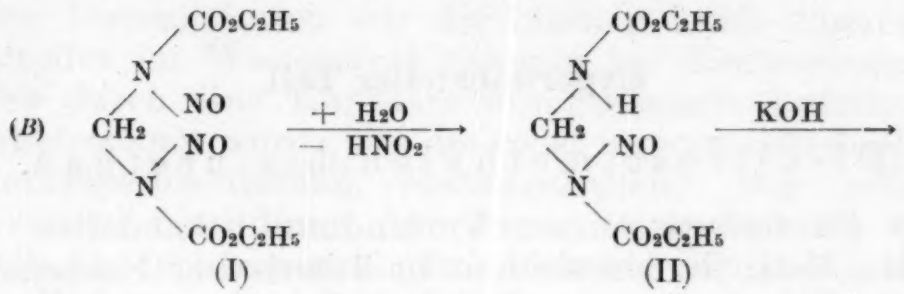
Neben dem Methylen-bis-urethan erhielten wir bei allen Versuchen, bei denen in der Reaktionslösung Alkohole vorhanden waren, Stickstoff enthaltende Öle, die Stoffe vom Typus

---

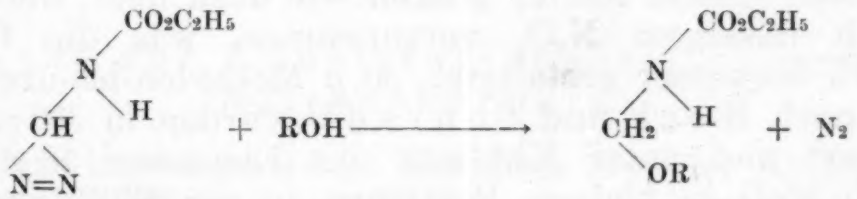
[5] Die im nachfolgenden beschriebenen Nebenreaktionen ziehen wir auch zur Erklärung des bei der quantitativen Verfolgung der N_2-Entbindung gefundenen Ausfalls von 10% heran.

[6] Ber. D. ch. G. *31*, 1898, S. 2640.

der Alkyläther des Oxymethyl-urethans (IV) darstellen. Sie dürften ihre Entstehung der folgenden Reaktion verdanken:



(I) (II)



(III) (IV)

Im Hinblick auf den früher beschriebenen N_2O_3-Verbrauch und den Versuch einer quantitativen Entbindung des Stickstoffs durch Alkali, glauben wir nicht, daß die im obenstehenden substituierten Diazomethan (III) auftretende Iminogruppe auf eine unvollständige Nitrosierung des Methylen-bis-urethans zurückzuführen sei, sondern sind der Ansicht, daß sie durch partielle Hydrolyse im Sinne der vorhergehend beschriebenen Nebenreaktion aus dem Dinitrosoprodukt (I) entstehe.

Die Natur des Restes *R* ist abhängig von der Art des zur Bereitung der zersetzenden alkoholischen Lauge verwendeten Alkohols. Daher erhielten wir bei den zahlreichen Versuchen, bei denen wir die Zersetzung mit methylalkoholischem Kali vornahmen, das Methoxymethyl-urethan, gleichgültig, ob im Reaktionsgemisch andere, methylenierbare Stoffe anwesend waren oder nicht. Der langwierige Beweis für die angenommene Konstitution dieser bisher nicht bekannten Substanz ist im Versuchsteil beschrieben. Auch bei Zersetzung mit Natriumbenzylat gelang es uns, ein Produkt zu fassen, für das wir die Konstitution des entsprechenden Benzyläthers im Hinblick auf die eben besprochenen Ergebnisse annehmen mußten.

Am Schluß sei noch erwähnt, daß sich der Karbäthoxylrest im Nitroso-methylen-bis-urethan auch durch anderes Azyl vertreten läßt, wie es dem eingangs gegebenen Reaktionsschema entspricht. Wir haben diesen Fall am entsprechenden Benzoylprodukt untersucht. Durch Nitrosierung von Methylen-bis-benzamid erhält man eine Substanz, die sich dem Nitroso-methylen-bis-urethan durchaus analog verhält und durch Alkali unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Wir haben aber im Hinblick auf die schwierigere Zugänglichkeit des Ausgangs-

materials die Reaktionen dieser Substanz, die nach allen daran gemachten Beobachtungen gegenüber dem Nitroso-methylen-bis-urethan keine Vorteile bietet, nicht näher untersucht.

Experimenteller Teil.

Di-nitroso-methylen-bis-urethan.

Zur Darstellung dieser Verbindung behandelten wir anfangs das Methylen-bis-urethan in ätherischer Suspension mit einem aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelten Strom von nitrosen Gasen. Später gingen wir dazu über, die Nitrosierung mit flüssigem N_2O_3 vorzunehmen, was die Operation wesentlich bequemer gestaltete: 30 *g* Methylen-bis-urethan, gewonnen nach Hock und Conrad[7], wurden in 300 cm^3 Äther suspendiert und unter Kühlung mit Eiswasser 18 *g* flüssiges N_2O_3 (1·5 Mol) in kleinen Portionen in die Flüssigkeit eingetragen, wobei lebhaft gerührt wurde. (Das N_2O_3 stellten wir entweder dar aus glasigem Arsenik und Salpetersäure von der Dichte 1·3, wobei das Gas mit Hilfe von wasserfreiem Kalziumnitrat getrocknet wurde, oder durch Vereinigung von sorgfältig getrocknetem NO und O_2.) Man beobachtet hiebei ein unter Entfärbung des N_2O_3 sich vollziehendes Inlösunggehen der Substanz; das Tempo der Entfärbung nimmt am Schluß der Reaktion wesentlich ab.

Wird die Äthersuspension nach und nach mit gleichen Portionen von flüssigem N_2O_3 versetzt und jedesmal die vollständige Entfärbung abgewartet, so zeigt sich, daß die dazu nötige Zeit sich zunächst infolge der Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches verringert, jedoch um ein Vielfaches sich vermehrt, sobald die erste, die berechnete Menge übersteigende Portion eingetragen wird.

Man läßt zwei Stunden stehen und trägt sodann, um die überschüssigen Stickoxyde zu zerstören, trockenes $NaHCO_3$ (zweckmäßig unter Turbinieren) in die Ätherlösung bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung ein. Sodann wird scharf entwässertes, gepulvertes Natriumsulfat eingetragen und dabei ebenfalls gerührt.

Die Lösung wurde für die weiteren Verwendungen als brauchbar angesehen, wenn sich in einer Probe zugesetztes Brenzkatechin ohne Verfärbung und Gasentwicklung löste. Dies ist eine bequeme Prüfung auf die Anwesenheit gelöster nitroser Gase. Die Ätherlösung wurde sodann vom Salzgemisch abgesaugt, dieses mit trockenem Äther gut nachgewaschen und durch Verdünnen mit Äther wiederum auf einen Gehalt von etwa 10% (in bezug auf Methylen-bis-urethan) gebracht. Die gelbe

[7] loc. cit.

Lösung ist, über wenig Natriumsulfat im Kühlschrank aufbewahrt, längere Zeit haltbar.

Für die Versuche, zu denen wir eine ätherfreie Substanz brauchten, konzentrierten wir die Lösung durch Absaugen des Ätherdampfes im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur, wobei der durch eine Kapillare durchgesaugte Luftstrom mit P_2O_5 vorgetrocknet wurde, um die sonst unvermeidliche Bildung von Methylen-bis-urethan hintanzuhalten. Der nitrosierte Körper verbleibt bei dieser Anordnung als je nach der Schichtdicke gelb bis lachsrot gefärbtes, viskoses Öl. Dieses löst sich wenig in Wasser, sehr leicht dagegen in Äther und Alkohol.

Versuche zur Konstitutionsermittlung des Nitrosokörpers.

Die Liebermannsche Reaktion gibt der Nitrosokörper nicht; beim Erwärmen mit Phenolschwefelsäure tritt Braunrot-Violettfärbung auf; die nach dem Eingießen in Wasser hellgelb gewordene Lösung färbt sich auf Zugabe von Lauge nur dunkler gelb. Da in der Literatur keine Angaben über das Verhalten von N-azylierten Nitrosoaminen bei der Prüfung nach Liebermann zu finden waren, haben wir Nitroso-methyl-urethan daraufhin untersucht und dabei dieselben Farbenerscheinungen beobachtet wie bei unserem Produkt [8].

Mit Phenylhydrazin reagiert der Nitrosokörper ebenso, wie es Willstätter und Stoll [9] für das Nitroso-methyl-urethan beschrieben haben; es tritt in der Kälte nach dem Vermischen beider Flüssigkeiten keine Gasentwicklung ein, sondern erst beim Erwärmen. Das bei der Reaktion entstehende Produkt haben wir nicht näher untersucht.

Ein Versuch, die Substanz im Wasserstrahlvakuum zu destillieren, schlug fehl: Trotz vorsichtigem Anwärmen des Kolbens tritt plötzlich eine mit spontaner Weitererwärmung des Inhaltes verbundene, lebhafte Gasentwicklung ein, die sich immer mehr steigert, bis schließlich Verpuffung der Substanz eintritt. Dieselben Erscheinungen zeigten sich bei einem Destillationsversuch im Vakuum der Quecksilberpumpe.

Für die Analyse wurde die Substanz folgendermaßen vorbereitet: Das auf die vorhin beschriebene Art an der Wasserstrahlpumpe von der Hauptmenge des Äthers befreite Öl wurde in ein Röhrchen gefüllt, dieses an die Hg-Pumpe angeschlossen und zwei Stunden lang unter Außenkühlung mit Eiswasser bei

---

[8] In diesem Zusammenhang möchten wir darauf hinweisen, daß Brühl (Z. physikal. Chem. 25, 1898, S. 602) auf Grund refraktometrischer Untersuchungen zu dem Schluß kommt, es könne den Nitroso-azyl-aminen nicht die Struktur echter Nitrosokörper zugeschrieben werden, ein Befund, der mit dem negativen Ausfall der Liebermann-Reaktion in Übereinstimmung steht. Vgl. auch Gutmann, Z. anal. Chem. *66*, 1927, S. 224.

[9] Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 4876.

0·2 *mm* belassen. Hierauf wurde das Röhrchen im Vakuum abgeschmolzen und erst zur Analyse wieder geöffnet. In einem Teil der Substanz wurde der Stickstoffgehalt nach Dumas-Pregl bestimmt, wobei es sich als notwendig erwies, die das Schiffchen mit der Substanz enthaltende Kupferoxyd-Schicht gegen das durch den Langbrenner erhitzte, drahtförmige Kupferoxyd durch einen zwischengelegten Asbestpfropf abzuschirmen und das Rohr von außen im ersten Stadium der Analyse mit einem nassen Tuch zu kühlen:

2·320 *mg* Substanz gaben 0·414 *cm*³ N_2 bei 23° und 753 *mm* (Pregl)
2·767 *mg* „ „ 0·496 *cm*³ N_2 „ 22° „ 741 *mm* (Pregl).

$C_7H_{12}O_6N_4$. Ber. N 22·58%.
Gef. N 20·25, N 20·29%.

In einem zweiten Teil des Produktes wurde der durch Alkali entbindbare Stickstoff gemessen. Zu diesem Zwecke wurde die in einem Gläschen eingewogene Substanzmenge in einem 250 *cm*³ Weithalskolben gegeben, der 50 *cm*³ absoluten Methylalkohol enthielt und durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch eine Bohrung des Stopfens wurde das Gaszuleitungsrohr, das mit dem luftfreien CO_2-Kipp in Verbindung stand, eingeführt, durch die zweite der Tropftrichter, welcher die zur Zersetzung verwendete 25%ige abs. methylalkoholische Lauge enthielt. Die dritte Bohrung diente zur Aufnahme eines Schlangen-Rückflußkühlers, dessen oberes Ende mit einem Azotometer verbunden war. Nachdem die Luft durch CO_2 verdrängt war, wurde die alkoholische Lauge unter dem Druck des Kippapparates in den Kolben eintropfen gelassen und dieser sodann zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt.

0·1782 *g* Substanz gaben 28·50 *cm*³ N bei 21° und 743 *mm*.

Eine Substanz vom N-Gehalt 20·25% (siehe Dumas-Analyse) sollte liefern bei 21° und 743 *mm* 31·87 *cm*³ N; der von uns gefundene Wert beträgt also 89·63% des erforderten.

Versuche, den Nitrosokörper zum entsprechenden Hydrazin zu reduzieren, wurden angestellt unter Verwendung von Zink und Eisessig, Aluminiumamalgam in feuchtem Äther und mit Zinnchlorür in ätherischer Lösung. Es gelang uns in keinem Fall, das Chlorhydrat eines Hydrazins zu isolieren.

Zersetzung des Nitrosokörpers mit Alkalien.

a) Mit verdünnter, wässeriger Lauge: Läßt man 10%ige Natronlauge in die nach obiger Angabe bereitete Ätherlösung des Nitrosokörpers unter Rühren eintropfen, so tritt unter Entfärbung der Lösung Gasentwicklung auf. Dabei beobachtet man ebenso wie in allen später beschriebenen, mit Gasentwicklung verbundenen Fällen einen charakteristischen, anhaftenden Geruch. Dieser ist schwer beschreibbar, doch sehr intensiv und

stets leicht wiederzuerkennen. Säuert man die wässerige Schicht an, so wird Kohlensäure lebhaft abgegeben. Der Nachweis des bei der Reaktion gebildeten Kalziumkarbonats wurde gelegentlich der Zersetzung mit methylalkoholischer Lauge geführt und ist weiter unten einzusehen.

b) Mit konzentrierter, wässeriger Lauge: Trägt man ganz konzentrierte, wässerige Lauge in die gekühlte Ätherlösung ein, so scheidet sich ohne Gasentwicklung ein orangegelber, amorpher Körper aus, der in der Eis-Kochsalz-Kältemischung eine Zeitlang beständig ist, bei der geringsten Erwärmung aber, die leicht schon durch zu schnelles Eintragen der Lauge bewirkt werden kann, unter Gasentwicklung und Aufblähung ölig wird und sich zersetzt. Fügt man nach dem Eintragen der Lauge Wasser hinzu, so zersetzt sich das Alkalisalz unter stürmischer Gasentwicklung und Rotfärbung der wässerigen Schicht.

c) Mit abs. methylalkoholischer Lauge tritt bei guter Außenkühlung ebenfalls ohne Gasentwicklung die Abscheidung des gelben Alkalisalzes ein, das gleichfalls beim Erwärmen oder auf Wasserzusatz unter Gasentwicklung und Rotfärbung in Lösung geht. Läßt man das Reaktionsgemisch ohne Wasserzusatz über Nacht verschlossen stehen, so ist nunmehr ein weißer, kristalliner Bodensatz vorhanden, der sich nach dem Absaugen als Kaliumkarbonat erweist. Nimmt man die Zersetzung bei Zimmertemperatur vor, so tritt von Anfang an Gasentwicklung ein, die von dem ausgefallenen, schmierigen Körper ihren Ausgang nimmt.

d) Mit Alkoholaten in Lösung des betreffenden absoluten Alkohols tritt ebenfalls beim Zutropfen Gasentwicklung ein; bei guter Kühlung unterbleibt diese und es fällt das schon mehrfach erwähnte amorphe Produkt aus, das sich mit Wasser stürmisch zersetzt. Gelinder reagiert es auf Zufügen weiterer Mengen Alkohols.

e) Dasselbe Reaktionsbild (Gasentwicklung, Geruch) bietet sich in gelinderer Form, wenn man die Zersetzung der in Äther gelösten Substanz durch in absolutem Alkohol aufgeschlämmte Pottasche oder Methylamin in wässeriger Lösung durchführt. Wie später noch ausgeführt werden soll, bildet sich aus dem Nitrosokörper, methylalkoholischer Lauge und Brenzkatechin der Methylenäther dieses Phenols; da nun derselbe Körper erhalten werden konnte, wenn wir die Zersetzung mit Pottasche oder Methylamin vornahmen, so zweifeln wir nicht, daß der Nitrosokörper durch diese Stoffe in ähnlicher Weise verändert wird wie durch Lauge.

Im Anschluß an das Studium der Zersetzung des Nitrosokörpers mit Alkalien haben wir Versuche zur Isolierung von freiem Tetrazomethan unternommen. Die verschiedenen dazu gewählten Versuchsanordnungen waren von der Art, daß wir entweder die Substanz mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel überzutreiben oder durch Durchleiten eines Stickstoff-

stromes dem Reaktionsgemisch zu entziehen und sodann durch abgestufte Kühlung zu kondensieren trachteten. Da die Versuche sämtlich ergebnislos blieben (die Isolierung von Äthylnitrit wurde schon im theoretischen Teil erwähnt), wollen wir auf sie nicht näher eingehen.

Nachweis der Entstehung von Formaldehyd bei der Zersetzung des Nitrosokörpers in Gegenwart von Wasser.

Zu diesen Versuchen wurde die ätherische Lösung des Nitrosokörpers durch Eintragen von Phosphorpentoxyd und zweistündiges Stehenlassen unter öfterem Umschütteln getrocknet. Die so vorbereitete Lösung wurde zu den Versuchen verwendet.

1. In ätherischer Lösung: 5 cm^3 der 10%igen Ätherlösung wurden mit 0·7 g Dimedon versetzt. Das Dimedon wurde hiebei soweit als möglich in 50 cm^3 absolutem Äther gelöst und diese gesättigte Lösung mit der des Nitrosokörpers vermischt. Der Rest des Dimedons wurde in der Zersetzungslauge gelöst eingetragen. Zersetzt wurde mit 5 cm^3 10%iger, wässeriger Natronlauge unter lebhaftem Turbinieren. Am Schluß der Reaktion wurden noch 2 cm^3 50%iger Natronlauge zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht offen stehengelassen. Nachdem der Äther abgedunstet war, wurde mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt, 50 cm^3 Alkohol zugesetzt und mit verdünnter 10%iger Salzsäure angesäuert. Formaldehyd-Dimedon fiel kristallin aus und wurde nach zwölfstündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt. Ausbeute: 0·533 g. Schmelzpunkt (187—188°) und Mischschmelzpunkt (187 bis 188°) unkorr. bewiesen das Vorliegen von reinem Formaldehyd-dimedon.

2. In methylalkoholischer Lösung mit Wasserzusatz: Die wie vorhin beschrieben getrocknete Ätherlösung wurde an der Wasserstrahlpumpe vom Äther befreit (der durchgesaugte Luftstrom mit P_2O_5 vorgetrocknet) und von dem zurückbleibenden Öl 1·1 g in 12·5 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst. Zugefügt wurden 1·4 g Dimedon in 25 cm^3 Methylalkohol und 4 cm^3 Wasser. Wir zersetzten mit Natriummethylatlösung (bereitet durch Auflösen von 2 g Natrium in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol), die wir bis zum Aufhören der Gasentwicklung zutropften. Sodann wurde einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser auf 50 cm^3 Gesamtvolum verdünnt und mit 10%iger Salzsäure eben angesäuert. Die sofort einsetzende Kristallabscheidung wurde nach längerem Stehen im Kühlschrank abgesaugt. Legt man die beim ersten Versuch erhaltene Ausbeute der Berechnung zugrunde, so wären von 1·1 g verwendeter Substanz 1·12 g Dimedonverbindung zu erwarten gewesen. Die Ausbeute betrug jedoch nur 0·265, das ist 24% davon. Die Substanz war nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt reines Formaldehyd-dimedon.

3. Unter Wasserausschluß: Die Durchführung war genau entsprechend dem Versuch 2, nur daß der Zusatz von 4 cm^3 Wasser unterblieb. Gewonnen wurden aus 1·1 g Substanz 0·0125 g Dimedon-Verbindung, das ist 1·1% der nach Versuch 1 zu erwartenden Formaldehydmenge. Auch hier wurde die Natur der vorliegenden Substanz durch Schmelzpunkt und Mischprobe erwiesen.

Parallelversuch mit Methylen-bis-urethan: 1 g reinstes, zweimal aus Alkohol umkristallisiertes Methylen-bis-urethan wurde in 10 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1·4 g Dimedon in 10 cm^3 Methylalkohol versetzt. Zu der Mischung wurden 2 cm^3 einer 25%igen methylalkoholischen Kalilauge gefügt und bei 40° eine halbe Stunde reagieren gelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und angesäuert, wobei sich eine geringe Menge eines kristallisierten Niederschlags ausschied. Dieser wurde nach zwölfstündigem Verweilen im Kühlschrank abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen, wobei er zum größten Teil wieder in Lösung ging. Die Kristalle schmolzen bei 147—148° unkorr. und erwiesen sich durch die Mischprobe als reines Dimedon. Formolkondensationsprodukt war nicht aufzufinden, auch nicht bei weiterem Eindunsten der Mutterlauge. Es wird also unter den Bedingungen der Zersetzung des nitrosierten Körpers aus Methylen-bis-urethan kein Formaldehyd abgespalten.

Zersetzung des Nitrosokörpers in Gegenwart von Propylalkohol.

Zu 100 cm^3 der 10%igen Ätherlösung des Nitrosoproduktes wurde unter Eiskühlung und Turbinieren 5%ige, reinste Natrium-*n*-propylat-Lösung tropfen gelassen, bis die Gasentwicklung aufhörte. Durch Zufügen von weiteren 15 cm^3 *n*-Propylalkohol und schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der hiebei neuerlich einsetzenden Gasentwicklung wurde die Reaktion zu Ende geführt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit 100 cm^3 Äther verdünnt und viermal mit Wasser gewaschen; die ätherische Schicht wurde darauf mit reichlich festem Chlorkalzium versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad schwach erwärmt und von der abgeschiedenen Alkoholverbindung des Chlorkalziums abfiltriert. Das Filtrat wurde nach dem Abdampfen des Äthers bei Atmosphärendruck einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterworfen und der bei 134—142° übergegangene Anteil (1·7 g) weiter untersucht. Er erwies sich als stickstofffrei.

Zur Hydrolyse und Prüfung auf Formaldehyd wurde ein kleiner Teil der Substanz mit 15 cm^3 50%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler eine Stunde gekocht und sodann der Formaldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat liefert

beim Versetzen mit alkoholischer Dimedonlösung einen kristallinischen Niederschlag vom Schmelzpunkt 187—188°. Eine Mischprobe mit Formoldimedon bewies die Identität der beiden Stoffe.

Eine Alkoxylbestimmung im Mikroapparat (nach Zeisel-Pregl), wobei das aufsteigende Kühlrohr und das Phosphorwaschgefäß durch elektrische Außenheizung auf 70° gehalten wurden, lieferte folgendes Ergebnis:

5·566 *mg* Substanz gaben 19·236 *mg* AgJ.
$C_7H_{16}O_{12}$. Ber. 19·786 *mg* AgJ.

Über einen analogen Zersetzungsversuch mit Natriumbenzylat werden wir weiter unten bei Besprechung der stickstoffhaltigen Nebenprodukte berichten.

Zersetzung des Nitrosokörpers in Gegenwart von *o*-Phenolen.

Um Wiederholungen zu vermeiden, geben wir zunächst die Beschreibung der Zersetzungsmethode, die sich nach vielen Versuchen als die vorläufig beste erwiesen hat und von uns in allen jetzt zu besprechenden Fällen angewendet wurde: Das Phenol wird in Äther gelöst oder suspendiert (im letzteren Fall eventuell unter Zugabe von Methylalkohol) und diese Lösung mit der gekühlten 10%igen Ätherlösung des Nitrosokörpers vereinigt, wobei keine Verfärbung oder Gasentwicklung auftreten darf. Nun wird unter Turbinieren 25%ige methylalkoholische Kalilauge langsam zutropfen gelassen, bis bei weiterer Zugabe keine Gasentwicklung mehr auftritt. Das Reaktionsgemisch wird dann einige Stunden stehen gelassen und endlich je nach der Natur des zu erwartenden Methylenäthers aufgearbeitet.

a) Methylenierung von Brenzkatechin: Angewendet 120 cm^3 Nitrosolösung, 6 *g* Brenzkatechin in 50 cm^3 Äther. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch, aus dem sich ein dunkel gefärbter, an der Wand haftender Niederschlag abgeschieden hatte, mit Wasser versetzt, wobei der Niederschlag mit dunkler Farbe in Lösung ging. Die Ätherschicht wurde hierauf so lange mit 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt, bis mit $FeCl_3$ kein Brenzkatechin mehr in der wässerigen Schicht nachzuweisen war. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, vom Äther befreit, und der Rückstand (1·1 *g*) bei 10 *mm* im Röhrchen destilliert. Der von 80—110° Luftbadtemperatur übergehende Anteil wurde weiter untersucht. Er bildete ein farbloses Öl vom Geruch des Methylen-brenzkatechins; Ausbeute 0·621 *g*. Der im Röhrchen verbliebene Destillationsrückstand kristallisierte spontan und erwies sich nach dem Abtrennen von den öligen Beimengungen als Methylen-bis-urethan. Das Destillat wurde mit 3 cm^3 einer konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung von Pikrinsäure

versetzt. Über Nacht schied sich ein rotes Pikrat[10] in derben Kristallen aus. Fp.: 90—92° (unkorr.); Fp. des Vergleichspräparates: 92—94° (unkorr.); Mischprobe: 92—93°.

Zur Darstellung des Brenzkatechin-methylenäthers haben wir zu bemerken, daß aus uns bisher noch nicht bekannten Gründen die Reproduzierung dieses Versuches auf Schwierigkeiten stieß. Wir erhielten zwar bei Wiederholungen meist das beschriebene Pikrat, jedoch oft in beträchtlich kleinerer Menge.

b) Methylenierung von 1-Amino-3, 4-Dioxybenzol: Die zur Methylenierung verwendete Phenolbase wurde aus dem entsprechenden, von Weselsky und Benedikt[11] beschriebenen und nach der von Vermeulen[12] verbesserten Methode dargestellten Nitro-brenzkatechin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen:

5 *g* des Nitrophenols wurden in 25 cm^3 Wasser suspendiert, 15 *g* granuliertes Zinn zugefügt und 75 cm^3 konzentrierte HCl ($d = 1{\cdot}19$) in drei gleichen Portionen eingetragen. Die Mischung wurde nach dem Hinzufügen der ganzen Salzsäuremenge zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann vom überschüssigen Zinn abfiltriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Nach dem Entzinnen der heißen verdünnten Lösung mit H_2S und Abfiltrieren des Zinnsulfids wurde das Filtrat am Wasserbad eingedampft, bis sich Kristalle des Chlorhydrates abzuscheiden begannen. Nach dem Stehen im Kühlschrank über Nacht wurde abgesaugt; Ausbeute an Chlorhydrat: 4·79 *g*.

1·807 *mg* Substanz gaben 0·140 cm^3 N_2 bei 24° und 742 *mm* (Pregl).

$C_6H_8O_2NCl$. Ber. N 8·67%.
Gef. N 8·69%.

Methylenierung: Angewendet 2·168 *g* fein gepulvertes Chlorhydrat, suspendiert in 75 cm^3 Nitrosolösung. Zur Aufarbeitung des starke Verharzung zeigenden Reaktionsgemisches wurde die Ätherlösung mit 5%iger NaOH bis zum farblosen Ablaufen derselben ausgezogen, sodann die Base dem Äther mit 10%iger Salzsäure entzogen und diese salzsaure Lösung zur Entfernung indifferenter Verunreinigungen im Schacherl-apparat mit Äther extrahiert. Darauf wurde im Extraktionsapparat alkalisch gemacht und neuerlich extrahiert. Der zweite ätherische Extrakt hinterließ nach dem Abdampfen des Äthers eine geringe Menge der methylenierten Base, die spontan zu farblosen, langen Nadeln erstarrte; sie schmolzen bei 41° unkorr. Der von van Linge[13] für diese Verbindung angegebene Schmelzpunkt ist 44°. Leider erlaubte die geringe Menge des von uns erhaltenen Produktes keine weitere Reinigung desselben.

---

[10] Herrn Dr. E. Mosettig, der uns in einer freundlichen Privatmitteilung auf das von ihm aufgefundene und zur Identifizierung vorzüglich geeignete Pikrat des Brenz-katechin-methylenäthers aufmerksam machte und uns auch eine Vergleichsprobe zur Verfügung stellte, sei hiefür auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[11] Monatsh. Chem. *3*, 1882, S. 387, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *91*, 1882, S. 387.

[12] Rec. trav. chim. *25*, 1906, S. 23.

[13] Rec. trav. chim. *16*, 1897, S. 52.

c) Methylenierung von Protokatechusäure-methylester. (Darstellung von Piperonylsäure.) Angewendet wurden 2 *g* Protokatechusäure-methylester, dargestellt nach Matsmoto[14], und 75 cm^3 Nitrosolösung. Zur Aufarbeitung wurde nach Abtrennen der wässerigen Schicht die Ätherlösung portionenweise mit 10% Natronlauge geschüttelt, um nicht umgesetzten Säureester zu entfernen. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit ca. 50 cm^3 10%iger Natronlauge am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Dadurch wurde neben der Verseifung des Esters die Zerstörung sonst sehr schwer abtrennbarer stickstoffhaltiger Nebenprodukte und zurückgebildeten Methylen-bis-urethans erreicht. Darauf wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther im Schacherl-Apparat einen Tag lang ausgezogen. Der ätherfreie, kristalline Extrakt wurde mit wenig kaltem Wasser aufgeschlämmt und abgesaugt. Die Ausbeute an trockener Substanz betrug 0·075 *g*. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 224—225° unkorr. und stieg nach dem Sublimieren der Substanz im Vakuum auf 227—228°. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Weg gewonnener Piperonylsäure ergab keine Depression.

d) Rückmethylenierung des an der Dioxymethylen-Gruppe verseiften *d-l*-Tetrahydroberberins. — Die *d-l*-Phenolbase wurde nach Späth und Mosettig[15] gewonnen. Angewendet wurden 1·03 *g* Substanz, aufgeschlämmt in 50 cm^3 Äther und 30 cm^3 Methylalkohol, und 100 cm^3 Nitrosolösung. Nach beendeter Reaktion wurde nicht umgesetzte Ausgangssubstanz der Ätherlösung mittels verdünnter Natronlauge entzogen, darauf die methylenierte Base mit 10% Salzsäure vollständig in die wässerige Lösung übergeführt; aus dieser wurde sie nach Alkalisieren mit Äther herausgeholt. Der Äther-Extrakt kristallisierte nach Verreiben mit wenig Methylalkohol. Ausbeute an Rohprodukt: 0·204 *g*, d. i. 19·2% der Theorie. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 166—167° korr., die Mischprobe schmolz bei 166—167° korr. Zur weiteren Identifizierung wurde die Base in das schön kristallisierende Pikrat (aus Alkohol umgelöst) übergeführt. Die Verbindung schmolz bei 198—200°. Der Schmelzpunkt des Vergleichspräparates und der Mischprobe lag bei derselben Temperatur. (Alle Pikratschmelzpunkte sind unter Zersetzung und unkorrigiert.)

Einwirkung von Diazomethan auf Natrium-β-naphthylat.

Die Darstellung des Phenolates geschah nach Tijmstra und Eggink[16], wobei besondere Sorgfalt auf größte Trocken-

[14] Ber. D. ch. G. *11*, 1878, S. 129.
[15] l. c.
[16] Ber. D. ch. G. *39*, 1906, S. 14.

heit der benützten Reagenzien verwendet wurde. Das unter einer CO_2Atmosphäre aufbewahrte Salz wurde vom anhaftenden Toluol und Petroläther durch Abgießen befreit und rasch in eine abs. ätherische, methylalkoholfreie Lösung von Diazomethan eingetragen. Es war keine Reaktion zu bemerken. Beim Zusatz von abs. Methylalkohol trat jedoch sofort Reaktion (Stickstoffentwicklung) ein. Es werden also anscheinend Phenolate erst nach erfolgter Alkoholyse methyliert.

Zersetzung des Nitrosokörpers bei Anwesenheit von Benzoesäure. — Auf die negativen Versuche zur Darstellung von Methylendibenzoat wollen wir nicht näher eingehen. Es genüge der Hinweis, daß die gewählte Methodik dieselbe war, wie bei den Phenolmethylenierungen; die gesuchte Methylenverbindung konnte dabei nicht isoliert werden. Wir erhielten an ihrer Stelle Benzoesäure-methylester, der sein Dasein dem im Reaktionsgemisch anwesenden Methylalkohol verdankt, und nicht, wie es eventuell denkbar wäre, einem dem Nitroso-methylen-bis-urethan entstammenden, methylierenden Agens. Dies bewies uns die zu Vergleichszwecken vorgenommene Zersetzung mit abs. amylalkoholischer Kalilauge, worauf wir nicht Benzoesäure-methylester, sondern Amylester im Reaktionsgemisch fanden.

Versuche zur Aufklärung der bei Alkalizersetzung des Nitrosokörpers auftretenden Nebenprodukte.

1. Methylen-bis-urethan. Bewahrt man die Ätherlösung des Nitrosokörpers nicht unter Wasserabschluß auf, so entfärbt sie sich allmählich, der Gasraum erfüllt sich mit nitrosen Dämpfen und aus der Flüssigkeit scheiden sich farblose Kristalle aus. Diese schmelzen, abgesaugt und aus Alkohol umgelöst, bei 132° und erweisen sich durch die Mischprobe als Methylen-bis-urethan. Dieser Körper wird auch bei Aufarbeitung fast aller Methylenierungsversuche im Reaktionsgemisch infolge seiner großen Kristallisierfreudigkeit leicht aufgefunden. Seine Anwesenheit macht sich bei Destillationsversuchen sehr störend bemerkbar, weil er bei einer Luftbadtemperatur von über 140° langsam zu sublimieren beginnt. Seine Abtrennung von den übrigen Reaktionsprodukten ist durch Methoden, die sein Gefüge intakt lassen, kaum zu erreichen, sondern gelingt nur durch hydrolytische Zerstörung des Moleküls, die deshalb bei der Darstellung von Methylenäthern, die eine solche Behandlung vertragen, mit Vorteil angewendet wird (siehe Darstellung von Piperonylsäure). Dasselbe gilt von dem sofort zu besprechenden Methoxy-methyl-urethan.

2. Methoxy-methyl-urethan. Um diese bei allen Methylenierungen auftretende Substanz frei von Begleitstoffen darzustellen, wurde folgendermaßen verfahren: 200 cm^3 der ätherischen Lösung des Nitrosokörpers wurden ohne weiteren Zusatz mit 25 cm^3 25% methylalkoholischer Kalilauge zersetzt und das

Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde die Ätherlösung dreimal mit 5%iger Lauge gewaschen, und der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand im Röhrchen der Vakuumdestillation unterworfen. Nach zweimaliger Fraktionierung resultierten schließlich 2·4 *g* eines farblosen Öles, das bei 95—100° Luftbadtemperatur unter einem Druck von 10 *mm* überging. (Der Vorlauf war gering und wurde nicht näher untersucht, der Rückstand kristallisierte sofort und erwies sich als Methylen-bis-urethan). Das Methoxy-methyl-urethan ist in Wasser wenig, leicht dagegen in Alkohol und Äther löslich; es zeichnet sich besonders im warmen Zustand durch einen scharfen, pfefferartigen Geruch aus.

Die analytische Untersuchung der Substanz lieferte folgende Werte, die für das Vorliegen eines Körpers von der Bruttoformel $C_5H_{11}O_3N$ sprachen:

0·1600 *g* Substanz gaben 0·2664 *g* CO_2 und 0·1152 *g* H_2O
3·822 *mg* „ „ 0·358 cm^3 N_2 bei 26° und 746 *mm* (Pregl)
4·380 *mg* „ „ 13·309 *mg* AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_5H_{11}O_3N$. Ber. C 45·08, H 8·33, N 10·53%, AgJ 15·45 *mg*.
Gef. C 45·41, H 8·06, N 10·50%, AgJ 13·309 *mg*.

Die Differenz zwischen der gefundenen und der von der Theorie geforderten AgJ-Menge dürfte auf die zu rasch erfolgende Hydrolyse der Verbindung zurückzuführen sein, die eine vollständige Überführung der gebildeten Alkohole in die Alkyljodide nicht zuläßt.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol lieferte folgendes Ergebnis: 0·0936 *g* Substanz in 25 cm^3 Benzol ergaben eine Depression von 0·209°.

$C_5H_{11}O_3N$. Ber. 133·09.
Gef. 103·4.

Die nähere, qualitative Untersuchung des Stoffes ergab folgendes Bild: Die Substanz erweist sich als indifferent gegen die üblichen Reagenzien auf basischen Stickstoff; sie bildet keine Verbindungen mit Pikrinsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Merkurichlorid und ist in Säure nicht löslicher als in reinem Wasser. Sie liefert ferner keine einfachen Derivate mit aromatischen Säurechloriden. Wir nahmen auf Grund dieser Verhältnisse Bindung des Stickstoffs an einen Karboxyl- oder Karbalkoxylrest an.

Bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren liefert das Produkt Formaldehyd: um diesen nachzuweisen, haben wir eine kleine Menge der Substanz (0·3 *g* genügen) mit 10% Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und sodann am absteigenden Kühler den Formaldehyd mit Wasserdämpfen

übergetrieben. Das Destillat lieferte beim Versetzen mit alkoholischer Dimedonlösung eine kristalline Abscheidung von Formoldimedon, das leicht durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert werden konnte (F. P. 187°).

Auf Grund dieser Beobachtungen und der Analysen zogen wir die Formel eines Methoxy-methyl-urethans für das vorliegende Produkt in Erwägung, dessen Bildung aus Nitrosomethylen-bis-urethan bei Gegenwart von Methylalkohol (Formelreihe B) sich zwanglos erklären läßt. Diese Ansicht gedachten wir in der Weise zu stützen, daß wir den bislang unbekannten Körper aus anderen Ausgangsmaterialien aufbauten und beide Stoffe an Hand kristallisierter Umwandlungsprodukte verglichen.

Synthese des Methoxy-methyl-urethans aus Methoxy-azetamid:

Das Ausgangsmaterial ist von Gauthier[17] bereits beschrieben worden und wurde aus dem Methoxy-azetonitril[18] über den salzsauren Imidoäther dargestellt. Aus dem Methoxy-azetamid gewannen wir dann Methoxy-methyl-urethan nach dem von Blaise[19] zur Synthese des von ihm schon dargestellten entsprechenden Äthoxyproduktes angegebenen Verfahren.

9 *g* Methoxy-azetamid wurden unter Erwärmen in 50 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst und hiezu die erkaltete Lösung von 4·6 *g* Natrium in 165 *g* absolutem Alkohol gefügt. Dann wurde die Mischung mit 5·1 cm^3 Brom tropfenweise versetzt; da sich die Flüssigkeit bei der Reaktion stark erwärmte, wurde mit Wasser gekühlt. Natriumbromid schied sich bei dieser Operation reichlich ab. Das Reaktionsgemisch wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen, vom ausgeschiedenen Salz filtriert, dieses noch mit absolutem Alkohol nachgewaschen und die Lösung im Vakuum bei 30° auf ein Endvolum von zirka 30 cm^3 gebracht. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zweimal mit 5%igem NaOH ausgezogen. Die getrocknete Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge (5·8 *g*) ging bei 19 *mm* Druck bei 103—104° über. Die Substanz stellt ein wasserhelles Öl von eigenartigem scharfem Geruch und Geschmack vor.

Die angenommene Konstitution scheint durch den Gang der Synthese, durch die Analyse des Produktes, und schließlich durch den im folgenden beschriebenen Befund, daß bei seiner Hydrolyse außer Formaldehyd auch Methylalkohol entstehe, genügend bewiesen. Die Hydrolyse und der Nachweis dieser

[17] Ann. chim. phys. (8) *16*, 1909, S. 307.
[18] Malkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. London *127*, 1925, S. 372.
[19] Compt. rend. *183*, 1926, S. 218.

beiden Stoffe wurde genau so wie mit dem aus Nitroso-methylen-bis-urethan entstehenden Körper durchgeführt.

3·312 *mg* Substanz gaben 0·297 cm^3 N_2 bei 21° und 755 *mm* (Pregl).
$C_5H_{11}O_3N$. Ber. N 10·53 %.
Gef. N 10·34 %.

Von den zur Erlangung eines kristallisierten Umsetzungsproduktes eingeschlagenen Wegen war der einzige, der uns ein solches lieferte, die Reaktion mit Benzylamin:

1 *g* Methoxy-methyl-urethan + 1 *g* Benzylamin wurden im Ölbad eine Stunde auf 200° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen und die Lösung mit 5%iger Salzsäure zweimal ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein teilweise kristallinisch erstarrendes Öl. Die Kristalle wurden durch Waschen mit absolutem Äther von der recht beträchtlichen öligen Beimengung befreit und hinterblieben als reinweiße Nadeln vom F. P. 166—167° unkorr. Ein genau nach demselben Verfahren mit aus Nitroso-methylen-bis-urethan gewonnenem Produkt durchgeführter Versuch lieferte dieselben Kristalle von gleichem Schmelzpunkt. Diese Substanz erwies sich durch die Mischprobe als Dibenzylharnstoff (F. P. 167—168°).

Die Bildung dieses Produktes erlaubt zwar einen bindenden Schluß auf die Anwesenheit eines Urethankomplexes im Molekül der beiden zu vergleichenden Substanzen, da bekannt ist, daß aus Urethanen aller Art beim Behandeln mit Benzylamin sich Dibenzylharnstoff bildet. Jedoch ist der Befund nicht für die Bestimmung der Struktur des restlichen, bei der Reaktion mit Benzylamin abgespaltenen Molekülteiles auszuwerten. Einzig der Schluß scheint noch erlaubt, daß der Karbäthoxylrest am Stickstoff gebunden sein muß, da eine Kohlenstoffbindung durch Behandeln mit Benzylamin wohl nicht gelöst werden würde. Da uns die Darstellung anderer kristallisierter Derivate weder durch Angriff am Stickstoff noch an der Karboxylgruppe gelang, sahen wir uns gezwungen, die Substanz hydrolytisch aufzuspalten und die einzelnen Produkte der Hydrolyse gesondert nachzuweisen. Der Nachweis des Formaldehyds ist bereits beschrieben worden; wenn auch noch Methylalkohol unter den Hydrolysenprodukten beider Substanzen aufzufinden war, so war das Molekül in seinen einzelnen Teilen festgelegt und über die Verknüpfung der Bruchstücke konnte nach der Entstehungsart der beiden Substanzen wohl kaum ein Zweifel obwalten.

Den Nachweis des Methylalkohols neben Formaldehyd führten wir mit Hilfe von *p*-Brombenzoylchlorid nach der von Authenrieth[20] angegebenen Methode durch: 0·54 *g* des aus Nitroso-methylen-bis-urethan gewonnenen Methoxy-methyl-urethans wurden mit 10 cm^3 10%iger Schwefelsäure vier Stunden

[20] Authenrieth, Arch. Pharmaz. 258, 1920, S. 1.

unter guter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war alles Öl in Lösung gegangen und die Flüssigkeit auch in der Kälte vollkommen klar. Das gut abgekühlte Reaktionsgemisch wurde sodann sorgfältig mit 10%iger Natronlauge neutralisiert und die neutrale Lösung mit 5 cm^3 kalt gesättigter Natriumbisulfitlösung versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit 5%iger Lauge neuerlich genau neutralisiert und 10 cm^3 des Flüssigkeitsvolumens abdestilliert. Das Destillat versetzten wir mit 3 g *p*-Brombenzoylchlorid und 1 g NaOH, gelöst in möglichst wenig Wasser. Das Ganze wurde in einem Schliffglas 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Sodann wurde die Lösung mit einer reichlichen Menge alkoholfreien Äthers ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein kristallinischer Rückstand, aus dem der in sehr geringer Menge vorhandene Methylester nicht leicht zu isolieren war. Umlösen führte nicht zum Ziele, doch gelang die Abtrennung der bei 103—106° (korr.) schmelzenden unbekannten Verunreinigung durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum. Man erhielt hiebei ein bei 120—130° Luftbadtemperatur übergehendes bald erstarrendes Öl, das sodann bei 64—68° (korr.) schmolz und noch etwas verunreinigten *p*-Brombenzoesäure-Methylester vorstellte. Die weitere Reinigung dieses Produktes wurde uns durch seine äußerst geringe Menge verwehrt, doch zeigte die Mischprobe mit einer bei 77—78° (korr.) schmelzenden Vergleichssubstanz keine Depression, sondern schmolz bei 65—69° (korr.). Gänzlich analog gestaltete sich der parallel geführte Nachweis des Methylalkohols in aus Methoxy-azetamid gewonnenem Methoxy-methylurethan. Auch hier gelang es uns nicht, den durch Destillation isolierten Methylester bis zum Literaturschmelzpunkt zu reinigen, doch verlief die Mischprobe ebenfalls positiv. Nach den vorhin dargelegten Erwägungen können somit wohl beide Stoffe als identisch und in ihrer Konstitution erkannt gelten.

3. Benzyläther des Oxymethyl-urethans.

Diese Substanz läßt sich isolieren, wenn man die Zersetzung des Nitrosokörpers statt mit methylalkoholischer Kalilauge mit Natriumbenzylat (gelöst in Benzylalkohol) durchführt. 100 cm^3 der Nitrosolösung wurden mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 25 cm^3 reinstem Benzylalkohol zersetzt, wobei es sich als notwendig erwies, die gelatinierte Natrium-benzylatlösung durch Erwärmen mit absolutem Äther wieder flüssig zu machen. Es schied sich der bei der Zersetzung mit Alkoholat stets auftretende gelbe Niederschlag aus, der durch Zugabe von weiterem Benzylalkohol und schwaches Erwärmen in Reaktion gebracht wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde mit Wasser versetzt, die Ätherlösung zweimal mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand der Destillation im Wasserstrahlvakuum unter-

zogen. Nachdem der überschüssige Benzylalkohol entfernt worden war, wurde die von 180—190° übergehende Fraktion einer nochmaligen Rektifikation im Vakuum unterworfen. Das so erhaltene Produkt vom Siedepunkt 185—190° bei 10 *mm* wog 1·5 *g* und wurde analysiert. Die hiebei erhaltenen Werte stimmen mit der angenommenen Formel genügend überein, um uns außer Zweifel zu lassen, daß ein etwas verunreinigter Benzyläther des Oxy-methyl-urethans vorliege. Dies wird noch durch die Tatsache gestützt, daß das Produkt bei der Hydrolyse mit 50% Schwefelsäure Formaldehyd in reichlicher Menge liefert, der mit Hilfe der Dimedonverbindung auf die schon oft beschriebene Art leicht nachgewiesen werden kann.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

8·750 *mg* Substanz gaben 12·980 *mg* CO_2 und 3·460 *mg* H_2O (Pregl)
3·949 *mg* „ „ 0·245 cm^3 N_2 bei 28° und 746 *mm* (Pregl)
4·059 *mg* „ „ 4·035 *mg* AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{11}H_{15}O_3N$. Ber. C 63·1, H 7·23, N 6·70%, AgJ 4·558 *mg*.
Gef. C 61·6, H 6·74, N 6·90%, AgJ 4·035 *mg*.

Schließlich sei noch über die Nitrosierung von Methylen-bis-benzamid ganz kurz berichtet. Wir haben die Darstellung dieses Nitrosokörpers genau so durchgeführt, wie sie für das Nitroso-methylen-bis-urethan beschrieben wurde und dabei ein Öl erhalten, das, soweit es die qualitative Untersuchung auszusagen erlaubt, sich in allen seinen Reaktionen (vor allen Dingen beobachteten wir die Umsetzung mit Alkali) und Eigenschaften dem Nitroso-methylen-bis-urethan durchaus analog verhält, nur daß die hydrolytische Rückbildung des Ausgangskörpers sich bei ihm noch etwas leichter vollzieht, als bei diesem.

Am Schlusse unserer Arbeit möchten wir die Herren Fachgenossen bitten, uns die weitere Bearbeitung der in dieser Untersuchung behandelten Körperklasse noch für einige Zeit zu überlassen.

Über die Alkalienbestimmung in Mineralien mit Hilfe des Interferometers

Von

Georg Burger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Das Zeiß-Löwesche Flüssigkeitsinterferometer ist ein Apparat, der bereits auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft und Technik Anwendung gefunden hat. Zu technischen, biologischen, immunochemischen Untersuchungen, Fermentforschung u. a. wurde dieser Apparat herangezogen und auch für analytische Zwecke fand derselbe Verwendung. (Ausführliches Literaturverzeichnis siehe F. Löwe, Technische Fortschrittsberichte VI., bei Steinkopff 1925.) In einer neueren Arbeit geben E. Berl und L. Ranis[1] eine Übersicht über den Gebrauch und die Anwendung des Interferometers und beschreiben an dieser Stelle einige von ihnen ausgearbeitete Titrationsmethoden und die Einstellungen von Normallösungen. Die Einstellung einer Normallösung erfolgt einerseits durch Bestimmung des Interferometerwertes einer genauen Lösung mit dem Faktor 1, anderseits durch Messung des Interferometerwertes der einzustellenden Lösung. Der Faktor dieser Lösung ergibt sich dann direkt aus dem Verhältnis der Interferometerwerte. Mit der Analyse von Salzgemischen, insbesondere Salzen der Alkalien, beschäftigten sich Leason H. Adams[2] und M. Richter[3]. Letzterer untersuchte Gemische von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und fand für reine Lösungen gute Übereinstimmung der Kalium- und Natriumwerte mit den angewandten Mengen. Zur Eichung des Apparates bestimmte M. Richter die Interferometerwerte bekannter Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid bei gleicher Gesamtkonzentration (3‰- bzw. 4‰-Lösungen) und zeichnete diese in ein Koordinatensystem, in dem als Ordinate die Interferometerwerte, als Abszisse die Konzentration der Lösung an Kalium- bzw. Natriumchlorid aufgetragen war, ein. Die so erhaltenen Werte lagen auf einer Geraden, die keinerlei Diskontinuitäten zeigte. Bei der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Alkalien in Düngesalzen (Kainiten) traten jedoch Differenzen bis zu 7% des Kaliumwertes mit den gravimetrischen Bestimmungen auf.

---

[1] E. Berl und L. Ranis, Fortschr. d. chem. Phys. und physikal. Chem. *19*, 1928, Heft 7.

[2] Leason H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. *37*, 1915, S. 1181.

[3] M. Richter, Inaug.-Diss. Jena, März 1916.

Bei einer großen Anzahl der über Interferometer erschienenen Abhandlungen wird die Handhabung, Eichung und Anwendung des Apparates genau beschrieben, so daß an dieser Stelle wohl davon abgesehen werden kann. Das von mir verwendete Zeiß-Löwesche tragbare Gas- und Flüssigkeitsinterferometer wurde nach E. Berl und K. Andress[4] und G. Werner[5] unter Verwendung von Natriumlicht geeicht, um einige bei vorliegender Untersuchung abgelesene Interferometerwerte in absoluten Größen angeben zu können und so auch auf andere Interferometer übertragbare Werte wiederzugeben. Die Korrektur für die nicht lineare Abhängigkeit der Streifenanzahl von den Trommelteilen ist in einem Intervall von 400 Trommelteilen so gering, daß sie für die vorliegenden Messungen nicht berücksichtigt werden braucht. Hingegen dürfen die von

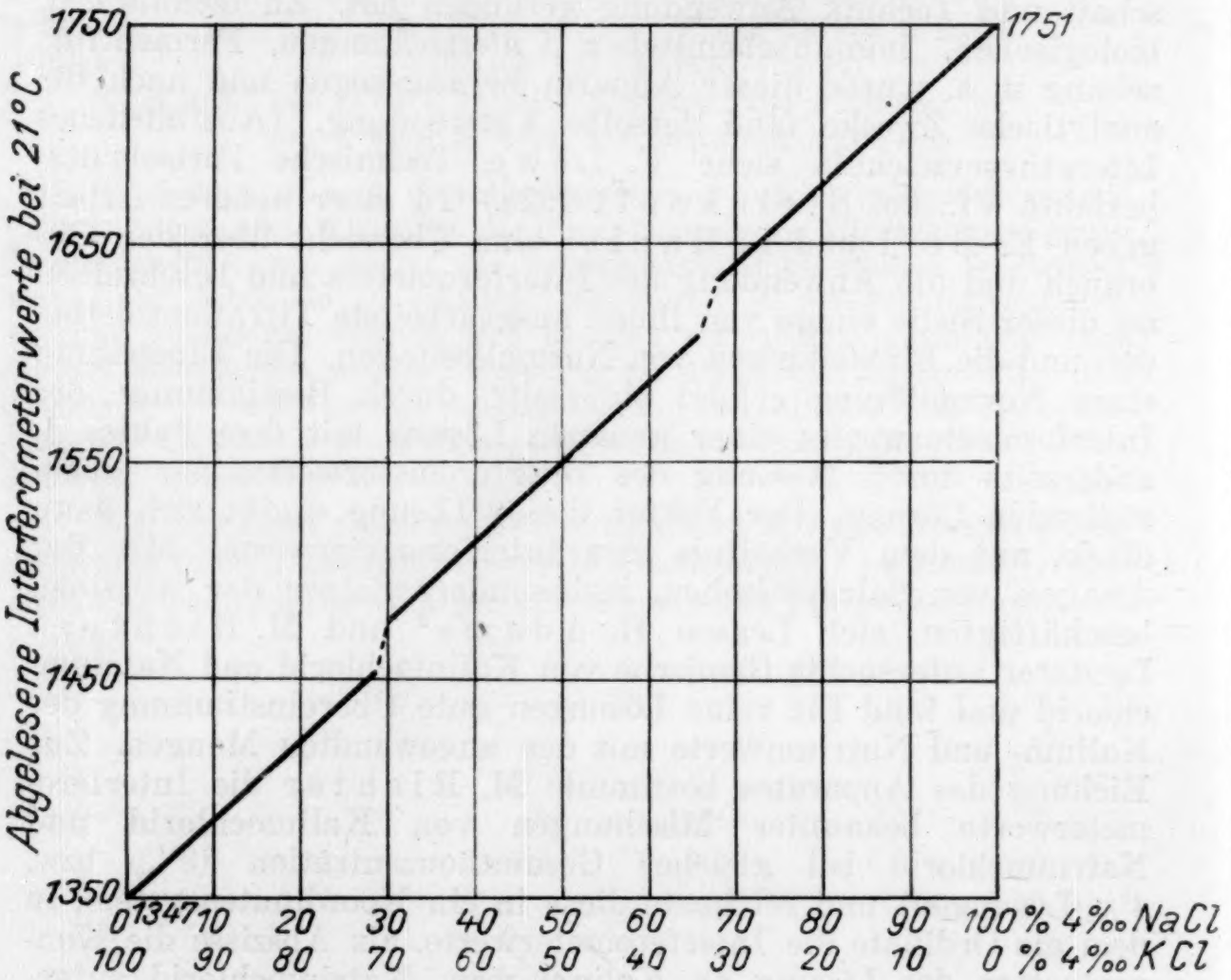


Fig. 1.

R. Marc[6] zuerst beobachteten und bei den vorliegenden Konzentrationen und Salzgemischen auch in diesem verhältnismäßig kleinen Intervall von 400 Trommelteilen auftretenden Sprünge (Perioden) nicht vernachlässigt werden, da dadurch Fehler bis

[4] E. Berl und K. Andress, Z. ang. Chem. *34*, 1921, S. 369.
[5] G. Werner, Z. ang. Chem. *38*, 1925, S. 905.
[6] R. Marc, Chem. Ztg. *86*, 1912, S. 537.

zu 10 Trommelteilen entstehen können. Für die vorliegenden Messungen wurde immer eine $40{\cdot}06 \pm 0{\cdot}2$ *mm* lange Glaskammer verwendet und als Vergleichsflüssigkeit destilliertes Wasser genommen. Trägt man nun die tatsächlich abgelesenen Interferometerwerte mit den dazugehörigen Konzentrationen an KCl bzw. NaCl in ein Koordinatensystem ein, so erhält man für genau $4^0/_{00}$-Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei einer Temperatur von 21° C nebenstehendes Bild (Figur 1).

Von den obenstehenden Werten ist noch der Nullpunkt, der bei der verwendeten Kammer bei 25 Trommelteilen lag, abzuziehen. Die Temperaturabhängigkeit der Ablesungen ist ungefähr 3 Trommelteile für 1° C. Aus der Eichkurve des vorliegenden Interferometers ergibt sich nun, daß für eine $4^0/_{00}$-Lösung von Kaliumchlorid bei Wasser als Vergleichsflüssigkeit, bei 21° C und einem optischen Weg von $80{\cdot}12 \pm 0{\cdot}4$ *mm* 81·7 für $4^0/_{00}$-Lösung von Natriumchlorid 105·0 Interferenzstreifen abgewandert sind. Die Lage der Sprünge in absoluten Werten anzugeben erübrigt sich, da diese von der Konstruktion des jeweilig verwendeten Instrumentes einigermaßen abhängig ist. Nachdem nun die zu den entsprechenden Mischungen der Alkalisalze gehörigen Interferometerwerte festgelegt waren, wurden unbekannte Mischungen untersucht und in der Regel betrugen die Ablesefehler nicht mehr als 1—2 Trommelteile.

Um nun in Mineralien die Alkalienbestimmung interferometrisch durchzuführen, war es notwendig, die Summe der Alkalien als reines Gemisch der Chloride zu erhalten. Um vor allem das Magnesium quantitativ abzuscheiden, wurden in allen Fällen die Minerale nach der Methode von Lawrence S m i t h im Fingertiegel mit reinstem Ammonchlorid und Kalziumkarbonat aufgeschlossen, dann wurde das Kalzium einerseits mit Ammonkarbonat, anderseits mit Ammonoxalat sorgfältig abgeschieden und nach Abrauchen der Ammonsalze nochmals mit einem Tropfen Salzsäure zur Trockne gedampft und zur Gewichtskonstanz geglüht. Diese Summe wurde nun genau zu $4^0/_{00}$ in destilliertem Wasser gelöst, ein aliquoter Teil davon eingedampft, schwach geglüht, zur Kontrolle gewogen, das Kalium daraus als Chloroplatinat abgeschieden und zur Wägung gebracht; im Rest wurde die Bestimmung interferometrisch durchgeführt. Da man zu einer interferometrischen Analyse in der 40-*mm*-Kammer höchstens 5 cm^3 $4^0/_{00}$-Lösung (= 0·02 *g* Alkalichlorid) benötigt, ist es möglich, auch sehr alkaliarme Minerale bei kleinen Einwaagen zu untersuchen. Bei den hier analysierten Kainiten wurde die nach obiger Weise erhaltene Summe der Alkalien mit wenig Wasser aufgenommen und mit Bariumchlorid und Barytwasser in bekannter Weise das beigemengte Sulfat ausgefällt, dann wurde das Barium sorgfältig entfernt, die Summe der Alkalichloride gewogen, zu $4^0/_{00}$ in Wasser gelöst und in einem aliquoten Teil wieder gravimetrisch, in dem Rest interferometrisch die Alkalien-

bestimmung durchgeführt. In allen untersuchten Fällen — analysiert wurden zwei Kalifeldspate, ein Natronfeldspat, ein Tiefseeton und zwei Kainite — wurde eine sehr gute Übereinstimmung der gravimetrischen und interferometrischen Werte erhalten, wie die im folgenden angeführten Analysenzahlen zeigen.

Kalifeldspat „Auerbach“		gravimetrisch		interferometrisch	
		% KCl	% NaCl	% KCl	% NaCl
	I.	18·62	4·26	18·83	4·05
	II.	18·63	4·36	18·57	4·41
Sanidin		17·95	5·10	17·84	5·21
Natrolit (Norwegen)	I.	2·83	17·89	2·40	18·32
	II.	2·68	17·61	2·63	17·66
Tiefseeton (Ind. Ozean)	I.	5·82	3·35	5·77	3·39
	II.	5·93	3·36	5·80	3·48
Kainit *A*		45·98	34·45	45·84	34·59
Kainit *B*		30·16	43·16	30·50	42·82

Eine Anzahl anderer Analysen von Mineralien und Handelsprodukten zeigte, daß die interferometrischen Werte mit den gravimetrischen überall dort tadellos übereinstimmten, wo die erstlich gewogene Summe der Alkalien tatsächlich aus reinem Kaliumchlorid plus Natriumchlorid besteht. Bei Unstimmigkeiten konnte stets nachgewiesen werden, daß das Salz, das als KCl + NaCl angesprochen wurde, nicht rein war, sondern neben Chlorid auch Alkalisalze anderer Säuren (Sulfat usw.) enthielt, oder außer Kalium und Natrium andere Alkalien oder Magnesium in geringen Mengen nachweisbar waren.

Zur Kenntnis des Lignins

(V. Mitteilung[1])

Über den Zusammenhang von Lignin und Harz

Von

A. Friedrich und A. Salzberger

Aus dem Institute für angewandte medizinische Chemie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Das bisher noch wenig erforschte Gebiet der Chemie der Harze umfaßt jene Stoffe, die in den Pflanzen als Sekrete gebildet werden, u. zw. sowohl im normalen Stoffwechsel, als auch unter pathologischen Verhältnissen. Die auf diesem Gebiete erschienenen Untersuchungen befassen sich hauptsächlich mit der Isolierung und Identifizierung gut kristallisierender Verbindungen, die in den Harzen eingeschlossen sind, weniger dagegen mit den eigentlichen Harzkörpern selbst. So ist der Begriff Harz nur in physiologischer Hinsicht ein einheitlicher Begriff für Stoffe, welcher nach ihrer Bildung und ihren physikalischen Eigenschaften einander analog sind. In chemischer Hinsicht stellen sie ein Gemisch verschiedener Stoffe von zum Teil einfacher, zum Teil komplizierterer Zusammensetzung dar, von denen die nicht kristallisierenden, amorphen Anteile noch am wenigsten bekannt sind.

Die mehr auf die Isolierung kristallisierender Verbindungen abzielende Art der bisherigen Forschung hat es mit sich gebracht, daß in chemischer Hinsicht die Herkunft des Harzes weniger berücksichtigt wurde und es bisher keine exakte Scheidung gab zwischen Harzen, die sich als Produkt des normalen Stoffwechsels in den Pflanzen vorfinden und aus denselben durch Extraktion gewonnen werden können und solchen, zu deren Bildung die Pflanze durch künstliche Verwundung angeregt wurde, somit ein Sekret eines pathologischen Prozesses vorstellen. Durch die bequemere Art der Gewinnung und vor allem durch die Verwendung des Harzes als Rohstoff für die chemische Industrie, gewannen die Wundharze an Bedeutung und wurden hauptsächlichst Gegenstand chemischer Untersuchungen.

Für die Chemie des Lignins ist dagegen in erster Linie das in den Hölzern als normaler Bestandteil auftretende Harz von Interesse, welches durch Extraktion aus dem Holzmehl gewonnen wird. Die restlose Entfernung desselben aus dem Holze, ehe dieses für die Gewinnung von Lignin herangezogen wird, ist

[1] Mitteilung, IV. Z. physiol. Chem. *176*, 1928, S. 127.

unbedingt erforderlich, da dasselbe sonst bei jeder Darstellungsmethode dem Lignin beigemengt bleibt. Das Harz hat zwei wesentliche Eigenschaften mit dem Lignin gemeinsam: es ist gegen die Hydrolyse durch konzentrierte Säuren zum größten Teil widerstandsfähig und in denselben Lösungsmitteln löslich wie die Ligninkörper.

Bei der Gewinnung des Harzes durch Extraktion des Holzmehles mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol (1 : 1) zeigt sich bereits ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem und dem aus dem Baume gewonnenen Wundharz. Das Extraktionsharz ist von tiefer, schwarzbrauner Farbe, im getrockneten Zustande mehr spröde als zähflüssig. Das Wundharz dagegen ist hell, gelbbraun, von stark klebriger, zäher Konsistenz. Auch in der Art der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln machen sich deutliche Unterschiede bemerkbar.

Eine prinzipielle Verschiedenheit ergibt sich aus den analytischen Daten der beiden Harze. Wenn auch naturgemäß die chemische Zusammensetzung belanglos ist, da es sich in beiden Fällen um ein Gemisch von Stoffen handelt, so zeigt sich doch, daß alle durch Extraktion gewonnenen Harze einen Methoxylgehalt von 5—7% aufweisen, indes in Wundharzen auch bei Verwendung sehr großer Substanzeinwaagen Methoxylgruppen nicht in Spuren nachgewiesen werden konnten.

Da das Auftreten von Methoxylgruppen in Pflanzenteilen für die beginnende Verholzung der Zellmembran (Ligninbildung) charakteristisch ist, ergibt sich die Frage, ob es außer dem Lignin auch methoxylhaltige Harzkörper gibt, oder ob das im normalen Stoffwechsel gebildete Harz in irgendeinem genetischen Zusammenhang mit dem Lignin steht. Zur Klärung dieser Frage wurde eine eingehende Untersuchung von aus Fichtenholzmehl extrahiertem Harz vorgenommen.

Die Versuche, das Harz durch Behandlung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln in einzelne Fraktionen zu zerlegen, zeigten bald, daß der Methoxylgehalt nicht dem gesamten Harz, sondern einem bestimmten Anteil desselben zukommt. Es gelang, einen Anteil zu isolieren, welcher bereits einen Methoxylgehalt von 10% aufwies. Weitere Trennungsversuche führten zu einem Stoff, welcher in Alkohol löslich und aus seiner Lösung mit Wasser fällbar war. Die Fällung bestand aus hellen Flocken, die nach Filtrieren und Trocknen ein Präparat ergaben, das in seinem Aussehen dem löslichen Fichtenholzlignin vollkommen gleicht. Die Analyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von 66·8%, einen Wasserstoffgehalt von 6·82% und einen Methoxylgehalt von rund 12%. Im Verhältnis zu dem reinsten Fichtenholzligninpräparat, welches bisher dargestellt wurde, ist der Kohlenstoffgehalt um 4% höher, der Methoxylgehalt um 2·5% zu tief. Die Ausbeute an diesem Anteil beträgt rund 40—45% des ursprünglichen Harzes.

Die nach Isolierung des methoxylhaltigen Anteils verbleibenden Harzanteile weisen nur einen sehr geringen Methoxylgehalt auf. Das am weitestgehenden gereinigte Produkt ergab einen Methoxylgehalt von 1·5%, einen Kohlenstoffgehalt von 79·8%, einen Wasserstoffgehalt von 10·8% und erweist sich sowohl nach seinen analytischen Daten als auch in seinem chemischen Verhalten als vollkommen verschieden von dem methoxylreicheren Harzanteil. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Körper um ein in die Reihe der Terpene gehörigen Stoff handelt, der durch den methoxylhaltigen Anteil verunreinigt ist.

Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß der methoxylreichere Anteil trotz der weitgehenden Trennung, durch die anderen Harzkörper noch zum geringen Teile verunreinigt sein könnte, was die Abweichung in den analytischen Daten gegenüber dem Lignin bedingen würde. Es wurden daher die beim löslichen Fichtenholzlignin angewandten Methoden der Reinigung, durch Umfällen der Stoffe aus Chloroformlösung mit Äther und Benzol, auch bei diesem Harzanteil durchgeführt. Dabei ergab sich als reinstes Präparat ein Stoff mit einem Kohlenstoffgehalt von 62·8%, einem Wasserstoffgehalt von 6·7% und einem Methoxylgehalt von 14·9%. Dieses reinste Präparat stimmt sonach in seinen analytischen Daten mit dem gereinigten Fichtenholzlignin sehr gut überein.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich darauf, festzustellen, inwieweit der methoxylhaltige Harzanteil in seinem chemischen Verhalten dem löslichen Fichtenholzlignin entspricht. Hiebei ergab sich zunächst ein Unterschied in bezug auf die Karboxylgruppe des Lignins. Während das gereinigte Fichtenholzlignin in alkoholischer oder in Pyridinlösung sich titrieren läßt, erwies sich der aus dem Harz erhaltene Stoff vollkommen neutral. Auch sämtliche Versuche, eine Veresterung desselben herbeizuführen, blieben erfolglos. Als ein prinzipieller Unterschied gegenüber den Ligninkörpern kann dies jedoch nicht bezeichnet werden, da sich unter den, bei der Reinigung des Lignins erhaltenen, leichter löslichen Ligninanteilen, ebenfalls Produkte vorfinden, die sich vollkommen neutral verhalten.

Dagegen läßt sich die Methylierung dieses Harzanteiles durchführen. Dabei wurden Methylierungsprodukte mit einem Methoxylgehalt von rund 19% erhalten. Das Fichtenholzlignin ergibt bei der Methylierung ein Präparat mit 23% Methoxyl, welches sich jedoch durch nachträgliche Behandlung mit Lauge zu einem Produkt mit 18·5% verseifen läßt. Die Erhöhung des Methoxylgehaltes durch Methylierung am phenolischen Hydroxyl ist sonach in beiden Fällen die gleiche. Auch bei der Benzoylierung ergaben sich Produkte, die in ihrer elementaren Zusammensetzung den Benzoaten des löslichen Fichtenholzlignins gleichen.

Von wesentlicher Bedeutung ist die Übereinstimmung dieses Stoffes mit dem Fichtenholzlignin in bezug auf sein Verhalten gegenüber Brom und Phenylhydrazin. Läßt man Brom in saurer Lösung nur in geringem Überschuß einwirken, so tritt Substitution ein und man erhält Bromprodukte mit beständigem Bromgehalt, wie sie bereits früher für das lösliche Lignin des Fichtenholzes beschrieben wurden [2]. Läßt man dagegen zur alkoholischen Lösung dieses Stoffes alkoholische Bromlösung bis zum Auftreten der positiven Bromreaktion (Jodkaliumstärkepapier) zufließen, so findet Addition von Brom statt und es bilden sich Bromprodukte mit unbeständigem Bromgehalt, die nach längerem Stehen oder energischem Ausblasen mit Wasserdampf unter Abspaltung von Bromwasserstoff in beständige Produkte mit einem Bromgehalt von rund 7% übergehen. Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung dieselbe Grünfärbung wie sie bei der alkoholischen Lösung des Fichtenholzlignins beobachtet wird. In dieser Hinsicht ist dieser Harzkörper dem Fichtenholzlignin vollkommen analog [3].

Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin ergibt dieser methoxylhaltige Harzanteil ein Reaktionsprodukt mit einem Stickstoffgehalt von 2·5%, ein Ergebnis, das bisher bei sämtlichen löslichen Ligninen gefunden wurde. Außer diesem wesentlichen charakteristischen Verhalten der Ligninkörper gibt das Harzprodukt auch die typischen Farbenreaktionen der Lignine mit salzsaurem Anilin und Phlorogluzin-Salzsäure.

Unter den Versuchen über den Abbau des Lignins ist bisher wenig bekannt, was für die Charakterisierung dieser Körperklasse dienen könnte. Ein weiterer Nachweis in der Analogie des chemischen Verhaltens, konnte jedoch durch die Zinkstaubdestillation erbracht werden. Dabei wurde eine wasserklare, sich bald bräunende Flüssigkeit erhalten, welche bei 140—145° siedet, einen Kohlenstoffgehalt von 82·83% und einen Wasserstoffgehalt von 8·82% aufweist. Eine analog durchgeführte Zinkstaubdestillation mit gereinigtem Lignin führte zum selben Produkt. Die Zinkstaubdestillation von Lignin wurde zuerst von Karrer und Bodding-Wiger [4] durchgeführt, wobei ein nach der Methode von Willstätter und Zechmeister [5] dargestelltes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Lignin verwendet wurde. Obwohl diese Ligninpräparate in bezug auf Einheitlichkeit und Reinheit die löslichen Lignine nicht erreichen, sind die von den Autoren gefundenen Ergebnisse praktisch dieselben.

---

[2] Friedrich und Diwald, Über das Lignin des Fichtenholzes, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *134*, 1925, S. 31.

[3] A. Friedrich, Lignin, III. Mitt., Z. physiol. Chem. *168*, 1927, S. 50.

[4] Helv. chim. Acta *6*, 1923, S. 817.

[5] Ber. D. ch. G. *46*, 1913, S. 2401.

Die Übereinstimmung der analytischen Daten und des chemischen Verhaltens lassen keinen Zweifel über, daß der aus den Extraktionsharzen isolierte methoxylhaltige Anteil, der ungefähr 40% des Harzes ausmacht, in die Klasse der Lignin-körper gehört. Der sich daraus ergebende Unterschied zwischen den Harzen des normalen Stoffwechsels und den Wundharzen tritt hiedurch deutlich hervor. Wesentlich ist jedoch hier die Tatsache, daß hiemit das Vorhandensein von freiem, nicht mit der Zellulose zusammenhängenden Lignin nachgewiesen ist, wodurch die früher von Wislicenus[6] und König[7] gemachte und auf Grund der in der vorangehenden Mitteilung[8] beschriebenen Versuche neuerlich aufgenommenen Annahme, daß Lignin und Zellulose im Holze nicht chemisch miteinander verbunden sind, sondern es sich nur um eine Anlagerung des Lignins handelt, eine weitere Stütze erfährt.

Als weitere Frage ergibt sich ferner, ob dieses im Harz gelöste Lignin in irgendeinem Zusammenhang mit dem Lignin des betreffenden Holzes steht, oder ob dasselbe unabhängig von diesem aus jedem Extraktionsharz in derselben Zusammensetzung isoliert werden kann. Es wurde daher versucht, aus dem durch Extraktion von Buchenholzmehl gewonnenen Harz nach der früher beschriebenen Methode den Ligninanteil zu isolieren. Dieser zeigte zum Unterschiede von dem aus Fichtenharz gewonnenen Produkt einen Methoxylgehalt von 19·42%. Der Methoxylgehalt ist sonach bei diesem Produkte um 5% höher als beim Fichtenholzlignin, entspricht dagegen dem Methoxylgehalt des höher alkylierten Ligninkörpers der Laubhölzer. Ein Zusammenhang zwischen dem im Harz gelösten und dem an der Zellulose befindlichen Lignin desselben Holzes ist sonach sehr wahrscheinlich.

Versuchsteil.

Das Ausgangsmaterial.

Feinst gesiebtes Fichtenholzmehl wurde im Soxhlet mit einem Gemisch Benzolalkohol (1 : 1) 1—2 Tage lang extrahiert, aus der braungelben Lösung wurde das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert, die stark eingeengte Lösung in einer Abdampfschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand verrieben und neuerlich getrocknet, bis die letzten Reste des Lösungsmittels entfernt waren.

Analyse des Ausgangsmaterials.

3·488 *mg* Substanz gaben 2·082 *mg* H_2O, 8·478 *mg* CO_2
6·790 *mg* „ „ 2·681 *mg* AgJ.
Gef. C 66·31, H 6·68, CH_3O 5·21%.

---

[6] Tharandter Forstl. Jahrb. *60*, 1909, S. 313.
[7] Chem. Ztg. *36*, 1912, S. 1101.
[8] IV. Mitt., Z. physiol. Chem. *176*, 1928, S. 127.

Versuche zur Trennung der Harzanteile.

Das feingepulverte Harz wurde wiederholt mit Benzol unter Rückflußkühlung gekocht, bis der gesamte benzollösliche Anteil entfernt war. Die Benzollösung ist von dunkel rotbrauner Farbe und hinterläßt beim Eindampfen ein öliges Produkt, das beim Erkalten zu einer klaren harzigen Masse erstarrt. Die alkoholische Lösung desselben ist durch Wasser nicht fällbar, das getrocknete Präparat ergab nachstehenden Methoxylgehalt:

5·022 *mg* Substanz gaben 1·493 *mg* AgJ.

Gef. CH_3O 3·93%.

Als weitere Möglichkeit, das Produkt zu zerlegen, ergab sich die Behandlung desselben mit Petroläther.

Petroläthertrennung.

Der benzollösliche Anteil wurde mit Petroläther versetzt und unter Rückflußkühlung am Wasserbad ca. eine Stunde erhitzt, wobei sich ein Teil mit hellgelber Farbe löste. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt (bei der dritten Extraktion ging nichts mehr in Lösung). Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine gelbbraune klebrige Masse zurück, die nach Auflösung in Alkohol und Fällen mit angesäuertem Wasser feinst kolloidal mit gelblich-weißer Farbe ausfällt. Beim Erwärmen geht die weiße, amorphe Modifikation in die gelbbraune harzige über. Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Werte:

3·840 *mg* Substanz gaben 11·240 *mg* CO_2, 3·710 *mg* H_2O
3·692 *mg* „ „ 10·832 *mg* CO_2, 3·553 *mg* H_2O
4·432 *mg* „ „ 13·020 *mg* CO_2, 4·202 *mg* H_2O
7·850 *mg* „ „ 0·917 *mg* AgJ
6·557 *mg* „ „ 0·695 *mg* AgJ
5·884 *mg* „ „ 0·645 *mg* AgJ.

Gef. C 79·86, H 10·8, CH_3O 1·54%
C 80·04, H 10·77, CH_3O 1·40%
C 80·14, H 10·61, CH_3O 1·45%

Der petrolätherlösliche Teil betrug 60%.

Petroläther unlöslicher Teil.

Der im Petroläther unlösliche Teil hatte durch die Behandlung mit Petroläther seine Klebrigkeit verloren und zeigte hellbraune Farbe. Er wurde in der Wärme in Alkohol gelöst, dann mit HCl-saurem Wasser wieder gefällt. Die Fällung setzte sich als einheitliche braune Harzmasse am Boden ab. Nach dem Trocknen konnten aus der Harzmasse durch Behandlung mit Äther geringfügige Verunreinigungen entfernt und nach neuerlichem Trocknen die Masse als klares, glasiges Produkt von roter Farbe erhalten werden.

Analysen:

3·460 *mg* Substanz gaben 9·345 *mg* CO_2, 2·930 *mg* H_2O
3·799 *mg* „ „ 10·220 *mg* CO_2, 3·174 *mg* H_2O
4·246 *mg* „ „ 11·440 *mg* CO_2, 3·662 *mg* H_2O
4·810 *mg* „ „ 1·698 *mg* AgJ
3·568 *mg* „ „ 1·223 *mg* AgJ
4·365 *mg* „ „ 1·507 *mg* AgJ.

Gef. C 73·68, H 9·48, CH_3O 4·67%
C 73·39, H 9·35, CH_3O 4·53%
C 73·51, H 9·65, CH_3O 4·46%.

Benzolunlöslicher Anteil des Fichtenextraktionsharzes.

Der in Benzol unlösliche zähe Bestandteil wurde längere Zeit am Wasserbad erwärmt, um das Benzol möglichst zu entfernen. Das so vorbehandelte Material wurde mit Alkohol versetzt und zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht, worauf sich fast alles löste, eine Trübung, durch geringfügige Verunreinigungen hervorgerufen, wurde durch Filtrieren entfernt. Die braunrote alkoholische Lösung wurde nach dem Erkalten mit der zwölffachen Menge destillierten Wassers versetzt, zur besseren Fällung einige Tropfen *n*-Salzsäure hinzugefügt. Es fielen gelblich-braune Flocken aus, sehr ähnlich dem Lignin. Der gesamte Niederschlag wurde auf einem Hartfilter abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Im trockenen Zustande ist die Substanz gelb, amorph und schmilzt zwischen 129—134° unter Braunfärbung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Azeton, Eisessig, Pyridin und Natronlauge, teilweise löslich in Essigsäureäthylester, Petroläther und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Wasser. Die Löslichkeit nimmt im Altern langsam ab. Versuche, daraus kristallisierte Substanzen zu erhalten, blieben erfolglos.

Analyse von Präparaten aus mehreren Isolierungsversuchen:

3·767 *mg*	Substanz	gaben	9·111 *mg* CO_2, 2·270 *mg* H_2O
3·502 *mg*	„	„	8·500 *mg* CO_2, 2·105 *mg* H_2O
4·534 *mg*	„	„	10·950 *mg* CO_2, 2·670 *mg* H_2O
3·868 *mg*	„	„	9·395 *mg* CO_2, 2·188 *mg* H_2O
1·557 *mg*	„	„	1·508 *mg* AgJ
3·350 *mg*	„	„	3·266 *mg* AgJ
2·966 *mg*	„	„	2·864 *mg* AgJ
4·124 *mg*	„	„	4·010 *mg* AgJ

Gef. C 65·98, H 6·74, CH_3O 12·8%
C 66·22, H 6·73, CH_3O 12·9%
C 65·89, H 6·59, CH_3O 12·76%
C 66·26, H 6·33, CH_3O 12·85%.

Weitere Trennung mittels Petroläthers.

Durch Behandlung der alkoholichen Lösung des vorangehend beschriebenen benzolunlöslichen Anteiles mit Petroläther, konnte derselbe in einen harzigen Anteil und ein in Petroläther nicht mischbares Öl getrennt werden. Der harzartige Anteil konnte dann aus seiner alkoholischen Lösung mittels Wassers unter Zusatz von etwas Mineralsäure als flockiger Niederschlag gefällt werden. Das getrocknete Produkt zersetzte sich erst über 300°. In seinem Aussehen wie in seinen analytischen Daten gleicht dieses schon sehr dem Fichtenholzlignin.

Analysen:

3·640 *mg*	Substanz	gaben	8·585 *mg* CO_2, 1·976 *mg* H_2O
4·720 *mg*	„	„	11·178 *mg* CO_2, 2·635 *mg* H_2O
3·624 *mg*	„	„	3·779 *mg* AgJ
3·310 *mg*	„	„	3·421 *mg* AgJ.

Gef. C 64·34, H 6·07, CH_3O 13·78%
C 64·62, H 6·25, CH_3O 13·66%.

Der ölige Anteil wurde nach Entfernung des Lösungsmittels in fester Form erhalten, konnte jedoch durch Umfällen aus Alkohol mit Wasser nur wieder als harzige Masse abgeschieden werden. Dieselbe begann bereits bei 130° allmählich zu erweichen und gab nachstehende Analyse:

3·188 *mg* Substanz gaben 7·861 *mg* CO_2, 1·954 *mg* H_2O
3·816 *mg* „ „ 9·371 *mg* CO_2, 2·380 *mg* H_2O
3·075 *mg* „ „ 2·739 *mg* AgJ
3·944 *mg* „ „ 3·419 *mg* AgJ.
Gef. C 67·27, H 6·86, CH_3O 11·77%
C 67·01, H 6·98, CH_3O 11·46%.

Trennung mittels Essigsäureäthylesters.

Durch die teilweise Löslichkeit des in Benzol unlöslichen Teiles in Essigsäureäthylester schien eine weitere Trennung dieses Anteiles durchführbar. Bei diesen Versuchen zeigte sich aber, daß trotz der verschiedenartigen Löslichkeit des Produktes eine durchgreifende Trennung desselben nicht möglich ist. Sowohl der in Essigsäureäthylester lösliche als auch der unlösliche Anteil waren in Alkohol gut löslich und konnten daraus durch zweimalige Umfällung mit Wasser weiter gereinigt werden. In den analytischen Daten kommt jedoch nur eine geringere Verschiedenheit zum Ausdruck.

Analyse des in Essigsäureäthylester löslichen Anteiles:

4·569 *mg* Substanz gaben 11·315 *mg* CO_2, 2·788 *mg* H_2O
3·465 *mg* „ „ 8·477 *mg* CO_2, 2·118 *mg* H_2O
4·618 *mg* „ „ 4·170 *mg* AgJ
4·070 *mg* „ „ 3·804 *ug* AgJ.
Gef. C 66·96, H 6·82, CH_3O 11·93%
C 66·73, H 6·83, CH_3O 12·35%.

Analyse des in Essigsäureäthylester unlöslichen Anteiles:

3·487 *mg* Substanz gaben 8·227 *mg* CO_2, 1·969 *mg* H_2O
3·586 *mg* „ „ 8·436 *mg* CO_{27} 2·057 *mg* H_2O
3·270 *mg* „ „ 3·149 *mg* AgJ
3·826 *mg* „ „ 3·709 *mg* AgJ.
Gef. C 64·37, H 6·31, CH_3O 12·72%
C 64·18, H 6·42, CH_3O 12·81%.

Ein ganz geringer Teil des in Essigsäureäthylester unlöslichen Anteiles konnte auch in Alkohol nicht in Lösung gebracht werden. Beim Lösen desselben in Eisessig konnte neben einem harzartig unreinen Produkt die Kristallisation eines Stoffes in feinen Nädelchen beobachtet werden. Die Isolierung derselben vom harzigen Anteil war infolge der minimalen Menge nicht möglich.

Isolierung von reinstem Lignin mittels Chloroforms.

Die Verwendung von Chloroform zur Trennung von Ligninkörpern und die Fällung dieser Lösungen mittels Äthers und Benzols, welche bei den löslichen Ligninen sich als die beste aller Trennungs- und Reinigungsmethoden bewährt hatte, konnte auch bei den Harzprodukten in hervorragender Weise in Anwendung gebracht werden. Das in Benzol unlösliche Produkt des Extraktionsharzes, welches den weitaus größten Teil des methoxylhaltigen Stoffes enthält, konnte durch Chloroform in zwei wesentlich verschiedene Anteile getrennt werden. Der in Chloroform lösliche Anteil konnte durch Fällung mittels Äthers und Benzols in einen fällbaren und einen löslichen Anteil getrennt werden. Die Analysen dieser beiden Stoffe entsprechen direkt den bei der Reinigung von Lignin mittels Chloroforms erhaltenen Produktes. Auch der in Chloroform unlösliche Anteil ließ

sich nach Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther in zwei nach ihren analytischen Daten verschiedene Stoffe zerlegen, von welchen der durch Äther fällbare Anteil in seiner Zusammensetzung dem gereinigten Fichtenholzlignin gleicht. Durch die Trennung mit Chloroform war es möglich, aus den Trennungsprodukten wieder geringe Mengen von Stoffen in Benzol in Lösung zu bringen, welche vor der Trennung durch einfache Extraktion mit Benzol nicht entfernt werden konnten.

Analyse von Präparaten aus mehreren Isolierungsversuchen (Chloroform löslich, Äther fällbarer Anteil):

3·058 *mg*	Substanz	gaben	7·079 *mg*	CO_2,	1·782 *mg*	H_2O
4·125 *mg*	„	„	9·517 *mg*	CO_2,	2·437 *mg*	H_2O
3·654 *mg*	„	„	8·422 *mg*	CO_2,	2·119 *mg*	H_2O
3·945 *mg*	„	„	9·080 *mg*	CO_2,	2·355 *mg*	H_2O
2·501 *mg*	„	„	2·872 *mg*	AgJ		
3·240 *mg*	„	„	3·655 *mg*	AgJ		
3·394 *mg*	„	„	3·852 *mg*	AgJ		
2·917 *mg*	„	„	3·274 *mg*	AgJ.		

Gef. C 63·15, H 6·52, CH_3O 15·17%
C 62·94, H 6·61, CH_3O 14·91%
C 62·88, H 6·49, CH_3O 15·00%
C 62·79, H 6·68, CH_3O 14·83%.

Analyse des chloroformunlöslichen Teiles:

3·105 *mg*	Substanz	gaben	7·125 *mg*	CO_2,	1·905 *mg*	H_2O
3·462 *mg*	„	„	7·916 *mg*	CO_2,	2·088 *mg*	H_2O
4·816 *mg*	„	„	11·020 *mg*	CO_2,	2·974 *mg*	H_2O
4·100 *mg*	„	„	9·357 *mg*	CO_2,	2·462 *mg*	H_2O
3·182 *mg*	„	„	3·535 *mg*	AgJ		
3·842 *mg*	„	„	4·210 *mg*	AgJ		
3·566 *mg*	„	„	3·929 *mg*	AgJ		
4·253 *mg*	„	„	4·621 *mg*	AgJ.		

Gef. C 62·6, H 6·88, CH_3O 14·67%
C 62·38, H 6·75, CH_3O 14·48%
C 62·42, H 6·91, CH_3O 14·56%
C 62·26, H 6·72, CH_3O 14·36%.

Die Analyse des chloroform-ätherlöslichen Teiles ergab:

3·810 *mg*	Substanz	gaben	9·203 *mg*	CO_2,	2·529 *mg*	H_2O
3·562 *mg*	„	„	8·563 *mg*	CO_2,	2·358 *mg*	H_2O
3·047 *mg*	„	„	2·618 *mg*	AgJ		
3·724 *mg*	„	„	3·087 *mg*	AgJ.		

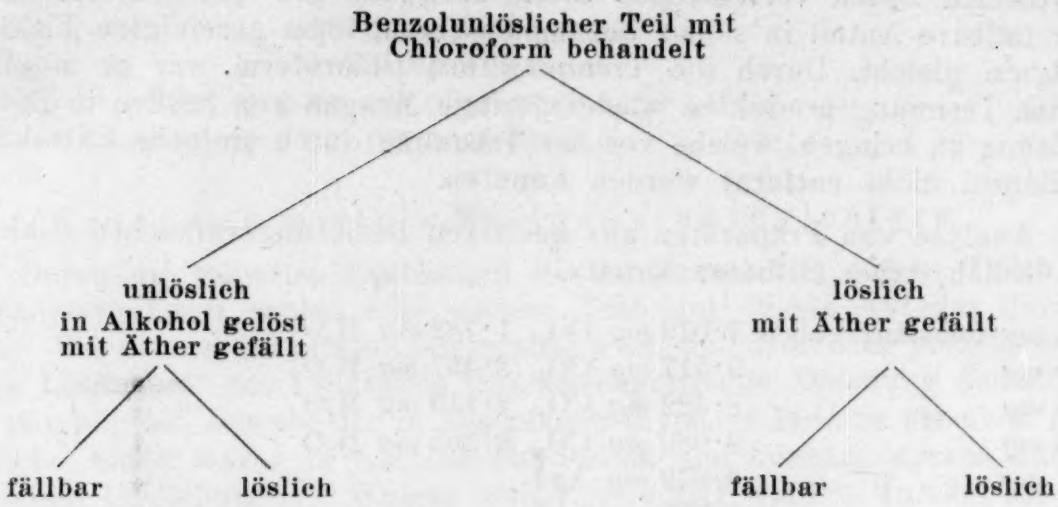
Gef. C 65·9, H 7·42, CH_3O 11·35%.
C 65·59, H 7·41, CH_3O 10·96%.

Chloroformunlöslich ätherlöslicher Teil:

3·152 *mg*	Substanz	gaben	7·146 *mg*	CO_2,	1·768 *mg*	H_2O
3·234 *mg*	„	„	7·319 *mg*	CO_2,	1·78 *mg*	H_2O
3·364 *mg*	„	„	2·754 *mg*	AgJ		
3·186 *mg*	„	„	2·475 *mg*	AgJ.		

Gef. C 61·85, H 6·25, CH_3O 10·82%.
C 61·74, H 6·17, CH_3O 10·20%.

Trennungsschema.



Verseifungsversuche mit methoxylhaltigen Harzkörpern.

Zur Prüfung, ob in den Harzprodukten Äther- oder Estermethoxyl vorliegt, wurden einige isolierte Produkte mit Lauge behandelt. Eine Verseifung konnte in keinem Falle erreicht werden.

Der benzolunlösliche, mit Petroläther weiter getrennte Anteil mit Methoxylgehalt 13·7% ergab nach zweistündigem Kochen mit alkoholischer NaOH nachstehenden Methoxylgehalt:

4·167 *mg* Substanz gaben 4·340 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 13·76%.
3·642 *mg* „ „ 3·762 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 13·65%.

Dasselbe Präparat nach weiterer viertägiger Behandlung mit Lauge:

3·847 *mg* Substanz gaben 3·968 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 13·63%.
2·985 *mg* „ „ 3·058 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 13·54%.

Das bei der Trennung des in Benzol unlöslichen Anteiles mittels Petroläthers erhaltene Produkt mit 11·5% Methoxyl ergab bei analoger Behandlung nachfolgenden Wert:

3·317 *mg* Substanz gaben 2·875 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 11·45%.
4·162 *mg* „ „ 3·635 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 11·54%.

Titration.

30·210 *mg* Substanz wurden in ein genau neutralisiertes Gemisch von je 5 cm^3 Alkohol und Pyridin gelöst und die Lösung mit *n*/45 Lauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Nach einem Tropfen Lauge trat schwache, bei zwei Tropfen bereits deutliche Rotfärbung der Lösung ein.

Versuche zur Veresterung der ligninähnlichen Harzanteile.

Der bei der Trennung mit Essigsäureäthylester erhaltene unlösliche Anteil mit 12·8% Methoxyl wurde in absolutem Methylalkohol gelöst, ein Gewichtsprozent der Flüssigkeit gasförmige HCl eingeleitet und sechs Stunden gekocht. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene Produkt wurde an der Zentrifuge gründlich gewaschen und ergab nach dem Trocknen nachstehende Analyse:

4·004 *mg* Substanz gaben 3·972 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 13·11%.
3·474 *mg* „ „ 3·560 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 13·54%.

Der in Essigsäureäthylester lösliche Anteil mit ca. 11·5% Methoxyl ergab bei der analogen Behandlung ein Präparat mit nachstehendem Methoxylgehalt:

3·842 *mg* Substanz gaben	3·448 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 11·86%.
3·624 *mg* „ „	3·398 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 12·39%.

Methylierung.

Zur Methylierung wurde der am weitestgehenden gereinigte Harzanteil mit Methoxylgehalt 14·5% in verdünnter Natronlauge gelöst und unter allmählichem Hinzufügen von Dimethylsulfat kräftig durchschüttelt. Das Methylierungsprodukt schied sich allmählich aus der alkalischen Lösung ab. Nach ungefähr zweistündiger Behandlung war das gesamte Produkt aus der Lösung ausgeschieden. Das Methylierungsprodukt, in Alkohol sehr schwer löslich, wurde zwecks Reinigung in Eisessig gelöst und daraus mit Wasser gefällt.

Analysen:

4·495 *mg* Substanz gaben	6·458 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 18·99%.
4·544 *mg* „ „	6·547 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 19·04%.
4·236 *mg* „ „	6·187 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 19·30%

Das Methylierungsprodukt wurde mit einem großen Überschuß *n*-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, wobei es nach einer Stunde in Lösung ging. Nach vierstündigem Kochen wurde die gelbe Lösung mit Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure das Präparat gefällt, filtriert und mit heißem Wasser gründlich gewaschen.

Analyse:

3·724 *mg* Substanz gaben	5·304 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 18·86%.
4·316 *mg* „ „	6·205 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 19·00%.
3·884 *mg* „ „	5·549 *mg* AgJ.	Gef. CH_3O 18·88%.

Benzoylierung.

Die Benzoylierung wurde mit einer Lösung des Ligninproduktes in 20%iger Natronlauge nach Schotten-Baumann durchgeführt. Das Benzoat fiel dabei als gelbbraunes blättriges Produkt aus. Zur Reinigung wurde dasselbe in Pyridin gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt; das Präparat durch Hinzufügen von verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde zentrifugiert und an der Zentrifuge mit Wasser gewaschen.

Analyse:

3·018 *mg* Substanz gaben	7·629 *mg* CO_2,	1·570 *mg* H_2O
3·500 *mg* „ „	8·820 *mg* CO_2,	1·765 *mg* H_2O
2·324 *mg* „ „	1·644 *mg* AgJ.	
3·352 *mg* „ „	2·308 *mg* AgJ.	

Gef. C 68·98, H 5·82. CH_3O 9·04%.
C 68·75, H 5·64, CH_3O 9·09%.

Verhalten des ligninähnlichen Harzanteiles gegen Brom.

Bei vorsichtigem, tropfenweisem Hinzufügen von einer verdünnten Lösung von Brom in Eisessig zu der in Eisessig gelösten Substanz kann ein Verbrauch an Brom nicht beobachtet werden, fügt man jedoch weiter

Brom zu, so daß sich in der Substanzlösung überschüssiges Brom vorfindet, so wird von der Substanz unter Entwicklung von Bromwasserstoff Brom aufgenommen. Schon bei geringem Überschuß von Brom und ganz kurzer Einwirkungsdauer konnten Produkte mit einem beständigen Bromgehalt von rund 13% erhalten werden. Die Senkung des Methoxylgehaltes, welche die Stoffe dabei erfahren, stehen in keinem Verhältnis zu der Menge des aufgenommenen Broms, ein Ergebnis, welches bereits von Friedrich und Diwald beim löslichen Fichtenholzlignin beschrieben wurde.

Bei Bromeinwirkung in alkoholischer Lösung läßt sich dagegen ein momentaner Verbrauch von Brom durch die Substanzlösung feststellen. Unterbricht man die Zufuhr von Brom in dem Augenblick, in welchem in der alkoholischen Substanzlösung freies Brom nachgewiesen werden kann und fällt sogleich das Produkt mit Wasser aus, so erhält man nach Ausblasen mit Wasserdampf Bromprodukte mit einem Gehalt von 6·5% Br, wie dies beim Fichtenholzlignin gefunden wurde.

Analyse der Bromprodukte:

Einwirkung von Brom in geringem Überschuß in essigsaurer Lösung:

3·649 *mg* Substanz gaben 1·350 *mg* AgBr. Gef. Br 15·73%.

Nach dem Ausblasen mit Wasserdampf:

4·971 *mg* Substanz gaben 1·530 *mg* AgBr. Gef. Br 13·08%.
4·024 *mg* „ „ 1·235 *mg* AgBr. Gef. Br 13·05%.
3·467 *mg* „ „ 2·315 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 8·82%.
3·313 *mg* „ „ 1·975 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 7·87%.

Bromprodukte erhalten durch Titration mit alkoholischer Bromlösung nach Ausblasen mit Wasserdampf:

3·209 *mg* Substanz gaben 0·508 *mg* AgBr. Gef. Br 6·73%.
3·300 *mg* „ „ 0·502 *mg* AgBr. Gef. Br 6·47%.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Da die Phenylhydrazinreaktionsprodukte aus Eisessiglösung sich sehr schwer abscheiden lassen, wurde in Anbetracht der geringen Mengen der Substanzen die Reaktion in alkoholischer Lösung durchgeführt. Die Substanzlösung wurde nach Zufügen der freien Base zunächst eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann einige Stunden stehen gelassen. Das mittels Wassers gefällte Produkt wurde auf dem Filter gründlichst mit Äther ausgewaschen.

Analysen:

9 324 *mg* Substanz gaben bei 746 *mm* und 18° C 0·1862 cm^3 N
8·239 *mg* „ „ „ 746 *mm* und 19° C 0·1813 cm^3 N.
Gef. N 2·29, 2·51%.

Zinkstaubdestillation.

Der ligninhaltige Harzanteil wurde mit der fünffachen Menge vollkommen getrockneten Zinkstaubes verrieben und allmählich auf dem Sandbade erhitzt. Das bei 150° in geringer Menge übergehende Destillat bestand aus fast reinem Wasser, welches einen schwachen Teergeruch aufwies. Erst bei 380° destillierte ein farbloses, wasserklares Öl über, welches jedoch rasch dunkelte. Die Temperatur wurde dann auf 400° gesteigert. Es konnte jedoch kein weiteres Destillat erhalten werden. Die Menge des erhaltenen Öles betrug nicht ganz 10% der Substanzeinwaage. Es wurde mit Äther auf-

genommen und nach Abdunsten desselben über Phosphorpentoxyd zwei Tage getrocknet.

Analyse:

3·323 *mg* Substanz gaben 10·017 *mg* CO_2, 2·620 *mg* H_2O
3·142 *mg* „ „ 9·509 *mg* CO_2, 2·527 *mg* H_2O.
Gef. C 82·023, H 8·82%.
C 82·56, H 9·00%.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem von P. Karrer und B. Bodding-Wiger gefundenen Resultaten überein. Zur weiteren Kontrolle wurde die Zinkstaubdestillation mit einem löslichen Lignin wiederholt, welches aus dem gleichen Holz gewonnen wurde wie das Harz.

Analyse:

3·854 *mg* Substanz gaben 11·900 *mg* CO_2, 2·834 *mg* H_2O.
Gef. C 84·24, H 8·23%.

Farbenreaktionen mit Phlorogluzin und Anilin.

Diese wurden mit alkoholischen Lösungen durchgeführt und waren sowohl im Farbton wie in der Intensität vom gereinigten Fichtenholzlignin nicht zu unterscheiden.

Auch die Farbenreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung war sehr deutlich.

Wundharze geben die Farbenreaktion nicht. Die in Benzol löslichen Anteile des Extraktionsharzes mit Methoxylgehalt 1·5% äußerst schwach.

Wundharze.

Sämtliche Methoxylbestimmungen mit Wundharzen selbst bis zu einer Einwaage über 30 *mg* fielen vollkommen negativ aus. Der wesentlichste Unterschied gegenüber den Extraktionharzen besteht weiters darin, daß dieses sowohl in Benzol wie in Petroläther leicht und restlos löslich ist. Die analytischen Daten des Rohproduktes nähern sich denen des benzollöslichen Anteiles der Extraktionsharze.

3·627 *mg* Substanz gaben 10·117 *mg* CO_2, 3·003 *mg* H_2O.
Gef. C 76·1, H 9·26%.

Buchenholzharz.

Das Extraktionsharz des Buchenholzes ließ sich analog wie das Fichtenextraktionsharz nach allen vorhin beschriebenen Methoden trennen. Der benzolunlösliche Anteil ergab hier bereits einen wesentlich höheren Methoxylgehalt wie bei der Fichte.

3·374 *mg* Substanz gaben 3·892 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 15·25%.

Durch weitere Trennung mittels der Chloroformmethode wurde ein Präparat mit nachstehendem Methoxylgehalt isoliert:

3·818 *mg* Substanz gaben 5·378 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 18·61%.

Durch neuerliches Umfällen dieses Präparates aus Alkohol mit Äther wurde nochmals eine Erhöhung des Methoxylgehaltes erzielt:

3·824 *mg* Substanz gaben 5·620 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 19·42%.
3·775 *mg* „ „ 5·539 *mg* AgJ. Gef. CH_3O 19·40%.

Über die spezifische Wärme auf den Linien gleicher innerer Energie und gleichen Wärmeinhaltes

Von

Heinrich Mache, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Kennt man die spezifische Wärme eines Körpers in irgendeiner bestimmten Richtung und seine thermischen Koeffizienten, so läßt sich seine spezifische Wärme für jede beliebige Richtung berechnen. Es ist je nach der Wahl der unabhängigen Veränderlichen

$$\left.\begin{aligned} c &= c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{\partial v}{\partial T} \\ c &= c_p - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{\partial p}{\partial T} \\ c &= c_v + \frac{c_p - c_v}{1 - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{\partial p}{\partial v}}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Hiebei ist für $\frac{\partial v}{\partial T}$, $\frac{\partial p}{\partial T}$ bzw. $\frac{\partial p}{\partial v}$ derjenige Wert einzusetzen, der für die Richtung gilt, in der die spezifische Wärme zu berechnen ist.

Auf der Linie gleichbleibender innerer Energie wird die ganze zugeführte Wärmemenge in Arbeit verwandelt. Bezeichnen wir also mit c_u die spezifische Wärme längs einer solchen Linie, so ist $c_u dT = p\,dv$, woraus sich ihre Richtungstangente in der Tv-Fläche zu $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{c_u}$ ergibt. Durch Einsetzen in die erste der drei Gleichungen erhält man

$$c_u = \frac{c_v}{1 - \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}. \tag{2}$$

Führt man diesen Wert für c ein, so ergeben sich die Differentialgleichungen der Linie konstanter Energie umgekehrt durch Auflösung der drei Gleichungen nach den die Richtung bestimmenden Differentialquotienten. Man findet unter Zuhilfenahme der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \text{ und } c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

das folgende Gleichungstripel:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u &= \frac{p}{c_v}\left[1 - \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]\\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u &= \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v - \frac{T}{p}}{1 - \frac{c_p}{p}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}\\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u &= \left[\frac{c_p}{c_v} - \frac{p}{c_v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Der erste Ausdruck ist die bekannte Gleichung des differentiellen Joule-Effektes in der Tv-Fläche.

Für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}$, also für einen Stoff, dessen Zustandsgleichung die Form $p\varphi(v) = RT$ besitzt, werden $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ und $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u$ gleich Null. Aus $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p\,\varphi'(v)}$ und $c_p - c_v = \frac{R}{\varphi'(v)}$ ergibt sich weiters $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Die Linien gleicher Energie werden also in diesem Falle zu Isothermen; die Energie ist eine reine Temperaturfunktion.

Führt man nach der bekannten Formel $\pi + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ den theoretischen Kohäsionsdruck π ein, so wird schließlich allgemein $$c_u = -\frac{p}{\pi}c_v.$$

Die spezifische Wärme ist somit auf der Linie konstanter Energie stets negativ.

Behandeln wir auf gleiche Weise die Linie konstanten Wärmeinhaltes $i = u + pv = \text{const}$. Bezeichnet man mit c_i die spezifische Wärme längs einer solchen Linie, so gilt wegen $dq = di - v\,dp$ auch $c_i\,dT = -v\,dp$ und für die Richtungstangente in der Tp-Fläche $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = -\frac{v}{c_i}$. Durch Einsetzen in die zweite Gleichung des Tripels (1) ergibt sich

$$c_i = \frac{c_p}{1 - \frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad (4)$$

und für die Differentialgleichungen der Linie gleichen Wärme-

inhaltes durch Auflösung der Gleichungen (1) nach den Differentialquotienten:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_i &= \frac{\frac{v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - 1}{1 + \frac{1}{\varkappa - 1}\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \cdot \frac{T}{v} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i &= \frac{v}{c_p}\left[\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - 1\right] \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_i &= \frac{\varkappa}{1 + (\varkappa - 1)\frac{v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Hierin bedeutet $\varkappa$ das Verhältnis c_p/c_v. Die zweite Gleichung ist die des differentiellen Joule-Kelvin-Effektes in der Tp-Fläche (Drosselgleichung).

Für $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$, also für einen Stoff, dessen Zustandsgleichung $\psi(p).v = RT$ lautet, werden die Linien gleichen Wärmeinhaltes zu Isothermen. Es ist für einen solchen Stoff der Wärmeinhalt eine reine Temperaturfunktion, was natürlich auch auf anderem Wege gezeigt werden kann. Für $\varphi(v) = v$ und $\psi(p) = p$, also für das ideale Gas, werden die Gleichungen (3) und (5) gleichzeitig zu Isothermen.

Setzt man $v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \omega$, so wird

$$c_i = \frac{v}{\omega} c_p.$$

Da für eine Zustandsgleichung von der Form $\psi(p)(v - b) = RT$ sich $\omega = b$ ergibt, wird man in ω eine Art von Kovolumen erblicken können, das für den Inversionspunkt, wo $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$ ist und die Linie konstanten Wärmeinhaltes dieselbe Richtungstangente hat wie die Isotherme, den Wert Null annimmt. Für tiefere Temperaturen hat ω in Übereinstimmung mit der von Tumlirz für ungesättigten Dampf aufgestellten Gleichung negative Werte. Die spezifische Wärme auf der Linie konstanten Wärmeinhaltes wechselt also bei der Inversionstemperatur ihr Vorzeichen und hat dort den Wert $\pm\infty$.

Man kann das Verhalten der spezifischen Wärme auf beiden Linien am besten überblicken, wenn man ein Verfahren anwendet, das unseres Wissens von Voigt[1] herrührt. Trägt man in der vp-Fläche von einem bestimmten Ausgangspunkt A aus die spezifische Wärme als Strecke auf der zugehörigen Richtung auf, so erfüllen die Endpunkte eine Kurve vierten Grades, die durch

[1] Thermodynamik, Bd. I, S. 114.

den Ausgangspunkt geht und dort die Adiabatenrichtung PQ vom Neigungswinkel $\operatorname{tg}\alpha = \varkappa\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ tangiert und die Koordinatenrichtungen in den Entfernungen $AC = c_p$ und $AB = c_v$ schneidet. Tragen wir noch die Richtung der durch A gehenden Isotherme NM ein, so umschließt der Winkel NAP alle Richtungen, in denen von dem gewählten Ausgangspunkt aus die Temperatur zunimmt, während zugleich die spezifische Wärme des Körpers negative Werte hat. In diesem Winkel liegt also auch stets die Richtung der Linie gleichbleibender Energie. Ist $\pi = \infty$, so wird sie zur Adiabate; ist $\pi = 0$, so wird sie zur Isotherme.

Auf der Adiabate erhöht sich bei Kompression die innere Energie um den Betrag der zugeführten Arbeit. Auf der Isotherme wird mehr Wärme entzogen, als die zugeführte Arbeit ausmacht; um die Differenz beider Größen vermindert sich die innere

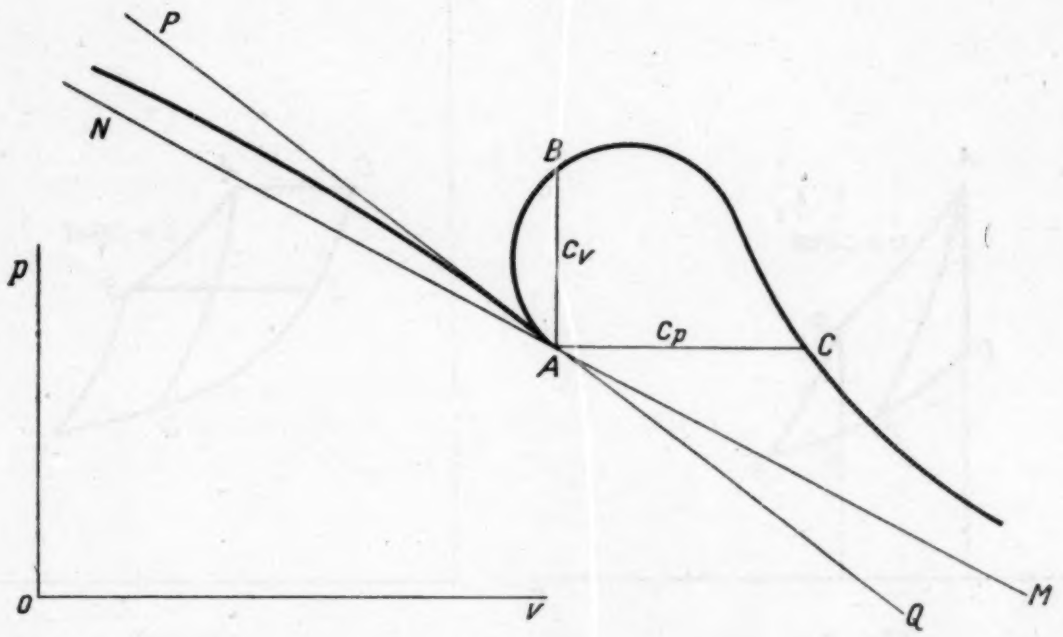


Fig. 1.

Energie. Zwischen Adiabate und Isotherme liegt die Linie konstanter Energie, auf welcher Wärme und Arbeit sich gerade kompensieren. Daß auf ihr die spez. Wärme negativ ist, rührt davon her, daß ein Teil der beim Zusammendrücken erzeugten Kompression swärme abgegeben werden muß, da sonst die innere Energie ansteigen würde wie auf der Adiabate. Sie darf aber auch nicht ganz abgegeben werden, da sonst, wie auf der Isotherme, überhaupt keine Temperatursteigerung eintreten und die innere Energie sinken würde.

Auf der Linie konstanten Wärmeinhaltes fällt die Richtung, in der die Temperatur wächst, nur dann in den Winkel NAP, ist also die spezifische Wärme negativ, wenn $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > \frac{v}{T}$ ist; im entgegengesetzten Fall ist die spezifische Wärme positiv und fällt die Richtung in den Winkel MAC. Auf der Linie konstanten

Wärmeinhaltes nimmt also die Temperatur, vom Inversionspunkte ausgehend, nach beiden Seiten zu; nach rechts unter Wärmezufuhr, nach links unter Wärmeentzug. Im Inversionspunkte selbst ist sie ein Minimum. Die Kurve berührt dort die betreffende Isotherme, während sie von den höher gelegenen zweimal geschnitten wird.

Betrachten wir zwei zwischen denselben Linien gleicher Energie verlaufende Kreisprozesse, von denen der eine (Prozeß 1, Fläche $ABCD$) durch Isochoren, der andere (Prozeß 2, Fläche $ABC'D'$) durch Adiabaten begrenzt wird. Aus der Bemerkung, daß bei konstant bleibender Energie die zugeführte Wärmemenge restlos in Arbeit umgesetzt wird, folgt, daß auf den Isochoren BC und DA gleiche Wärmebeträge ab- und zufließen

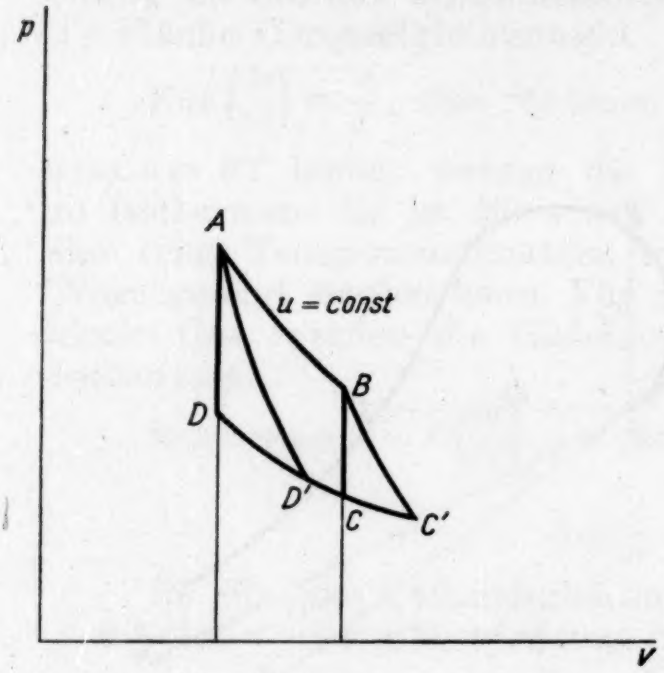


Fig. 2.

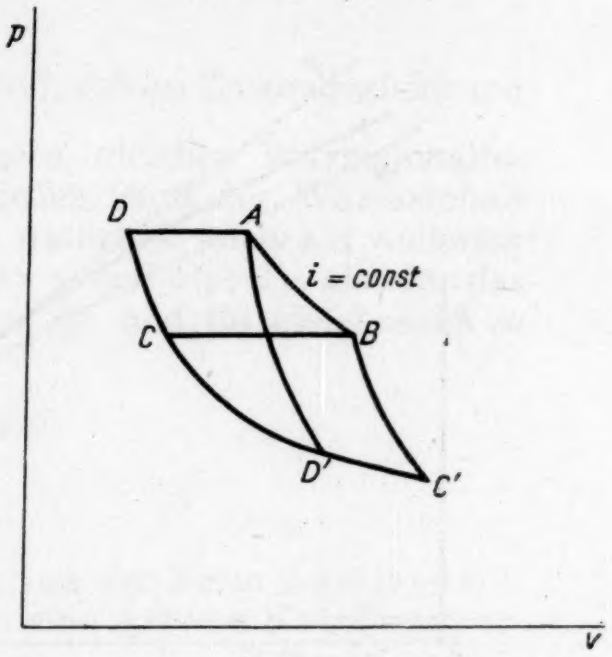


Fig. 3.

müssen. In der Tat entsprechen diese Wärmebeträge der Energiedifferenz, die zwischen A und D ebenso groß ist, wie zwischen B und C. Hingegen werden die in beiden Prozessen umrandeten Flächen, also auch die längs CD und längs $C'D'$ abgegebenen Wärmemengen im allgemeinen verschieden groß sein. Nur für den Fall, daß die Zustandsgleichung des die Kreisprozesse beschreibenden Körpers die Form $p\varphi(v) = RT$ hat, also die Linien konstanter Energie zugleich Isothermen sind und der Wärmeaustausch auf den Isochoren zwischen gleichen Temperaturen erfolgt, werden sie einander gleich. Um das zu erkennen, denken wir uns den Prozeß 1 von A ausgehend nach rechts durchlaufen und daran anschließend den Prozeß 2 nach links. In bekannter Weise schließt man aus dem Satz von der Unmöglichkeit einer mit nur einem Wärmebehälter arbeitenden periodisch funktionierenden Maschine auf die Gleichheit beider Wärmemengen und der umrandeten Flächen.

Betrachten wir anderseits zwei zwischen denselben Linien gleichen Wärmeinhaltes verlaufende Kreisprozesse, deren einer von Isobaren, der andere von Adiabaten begrenzt wird. Da auf der Isobare $dq = di$ ist, so sind hier die auf den beiden Isobaren ausgetauschten Wärmemengen gleich. Hingegen sind die längs CD und längs $C'D'$ abgegebenen Wärmemengen im allgemeinen ungleich. Gleich werden sie nur für den Fall einer Zustandsgleichung $\psi(p)v = RT$, wo die Linien gleichen Wärmeinhaltes sich in Isothermen verwandeln. Da sind dann auch beide Flächen gleich.

Für das ideale Gas sind beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt.

Über Alkaliempfindlichkeit und Alkalifestigkeit bei Phthaleinen und Sulfonphthaleinen[1]

Von

A. Thiel

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

R. Wegscheider ist wohl der erste gewesen, der auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz farbloser, also laktoid gebauter, sekundärer Anionen des Phenolphthaleins hingewiesen hat[2]. Aber erst kürzlich[3] ist durch eine systematische Untersuchung an Phenolphthalein und seinen Halogenderivaten der Nachweis erbracht worden, daß diese Art von Ionen eine wichtige Rolle spielt und bei manchen Phthaleinen sogar vorherrscht. Bald danach wurde über Versuchsergebnisse berichtet[4], die sich am zwanglosesten durch die schon früher gelegentlich geäußerte Annahme erklären lassen, daß die Empfindlichkeit der Phthaleine gegen die entfärbende Wirkung größerer Alkaliüberschüsse (Bildung des tertiären Karbinolkarbonations) auf dem Vorhandensein jener sekundären laktoiden Anionen beruht. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Abblaßgeschwindigkeit (auf gleiche „Basenstufe" bezogen) und die Lage des Entfärbungsgleichgewichtes (gemessen durch die Halbwertstufe $p'_{H^{1/2}}$) unverkennbar von konstitutiven Einflüssen abhängig sind. So vermindert eine zum Hydroxyl *o*- oder *m*-ständige Methylgruppe in jedem der beiden Seitenringe des Phenolphthaleins die Alkaliempfindlichkeit, gemessen durch die Geschwindigkeitskonstante der Entfärbung, auf etwa ein Zehntel des beim Phenolphthalein beobachteten Wertes, und fast genau den gleichen Einfluß hat Dimethylierung in den beiden Seitenringen, falls die Methylgruppen jedes Ringes *p*-Stellung zueinander einnehmen.

Mißt man die Alkaliempfindlichkeit jedoch durch die Lage des Entfärbungsgleichgewichtes, so zeigt sich, daß die Alkaliempfindlichkeit in der Reihenfolge *o*-Methyl → *m*-Methyl → (*o*- und *m*-) Dimethyl abnimmt ($\Delta\, p'_{H^{1/2}} = 1{\cdot}05 : 1{\cdot}26 : 2{\cdot}13$). Die vermeintliche Diskrepanz dieser beiden Ergebnisse verschwindet, wenn man die Beeinflussung der Rückfärbungs-

---

[1] 16. Mitteilung der „Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde" (15. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. *178*, 1929, S. 49).

[2] Z. Elektrochem. *14*, 1908, S. 512.

[3] A. Thiel und R. Diehl, Marburger Sitzungsber. *62*, 1927, S. 471.

[4] A. Thiel und L. Jungfer, Z. anorg. u. allg. Chem. *178*, 1929, S. 49.

geschwindigkeit durch die Methylierung in Rechnung stellt. Eine weitere Abnahme der Alkaliempfindlichkeit tritt ein, wenn eine der Methylgruppen des Dimethylderivats in jedem der Seitenringe durch eine Isopropylgruppe ersetzt wird (Thymolphthalein).

Zu einem praktisch vollkommen alkalifesten Indikator gelangt man, wenn zwei zueinander *o*-ständige Methylgruppen in jeden der Seitenringe eingeführt werden, so daß vic.-Stellung zum Hydroxyl resultiert (*o*-Xylenol-phthalein nach W. Csányi[5]). Eine theoretische Deutung dieser „Sperrwirkung" ist vorläufig noch nicht möglich; jedoch ist zu erwarten, daß diese Erscheinung von besonderer Wichtigkeit für eine künftige molekular-theoretische Erklärung der Alkaliempfindlichkeit der Phthaleine sein wird.

In diesem Zusammenhange ist von Interesse, daß sich auch das α-Naphthol-phthalein (es wurde ein Originalpräparat von Sörensen benutzt) als praktisch alkalifest erwiesen hat. In diesem nach W. Schulenburg[6] allerdings als *o*-Derivat aufzufassenden Phthalein sind ja ebenfalls zwei benachbarte Kohlenstoffatome in vic.-Stellung zum Hydroxyl besetzt (durch Bildung des Naphthalinringes).

Unentschieden bleibt vorläufig, ob die alkalifesten Phthaleine diese ihre Eigenschaft dem Mangel an sekundären Anionen von laktoidem Bau verdanken, oder ob dafür bestimmte konstitutive Einflüsse verantwortlich zu machen sind. Vielleicht bringt eine systematische spektroskopische Untersuchung, die bereits in Angriff genommen ist, Aufklärung.

Während die Phthaleine im freien Zustande (als feste Körper, in alkoholischer und in wässeriger Lösung) im allgemeinen farblos sind, demnach hier vorwiegend als laktoide Substanzen vorliegen[7], geben die Sulfonphthaleine stark gelb gefärbte alkoholische und wässerige Lösungen und bilden (wenigstens die halogenfreien unter ihnen) farbige Kristalle. Ob und in welchem Umfange neben diesen Formen von zweifellos chinoidem Bau auch noch laktoide, also farblose Formen[8] vorhanden sind, ist noch nicht ermittelt. Als Material für eine Untersuchung in dieser Richtung wird sicherlich die Feststellung von Analogien zwischen den Indikatoreigenschaften der Sulfonphthaleine und denen der ihnen konstitutiv entsprechenden Phthaleine von Bedeutung sein.

---

[5] Z. Elektrochem. 27, 1921, S. 64.

[6] Ber. D. ch. G. 53, 1920, S. 1445.

[7] Das α-Naphtholphthalein macht insofern eine Ausnahme, als es, obwohl in festem Zustande — nach Schulenburg — farblos, doch tiefgelbe alkoholische Lösungen liefert.

[8] Auf die Möglichkeit ihrer Existenz weisen bereits H. A. Lubs und S. F. Acree hin (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, S. 2774.)

Unter diesem Gesichtspunkte habe ich zunächst die Alkaliempfindlichkeit von Sulfonphthaleinen[9] untersucht. Die Ergebnisse der (auf kolorimetrischem Wege ausgeführten) Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle vereinigt, zusammen mit den entsprechenden Daten für die analogen Phthaleine (soweit bekannt) und sonstigen Angaben über die Indikatoreigenschaften beider Gruppen von Farbstoffen[10]. Es sei erwähnt, daß man die Halbwertstufe des Entfärbungsintervalls und die Geschwindigkeitskonstante der Abblaßreaktion zu den typischen Indikatoreigenschaften zählen muß, und daß sie gelegentlich mit Nutzen zur Erkennung von Indikatoren herangezogen werden können, ja unter Umständen erst eine sichere Entscheidung ermöglichen[11].

Die Tabelle enthält jeweils untereinander die für Sulfonphthaleine (Spalten *S*) und die für die analogen Phthaleine (Spalten *P*) geltenden Daten, außer in den Fällen 9 und 10, in denen die entsprechenden Phthaleine nicht untersucht sind. $p_{H\,1/2}$ ist die Halbwertstufe des Umschlagsintervalls, $p'_{H\,1/2}$ diejenige des Entfärbungsintervalls. Die Geschwindigkeitskonstante der Abblaßreaktion $k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ gilt für Zimmertemperatur (18—20°) und für 1 n. Natronlauge (Stufe 14).

Das bisher vorliegende Material gestattet folgende Aussagen über die Beziehungen zwischen den Indikatoreigenschaften der Sulfonphthaleine und der Phthaleine von analogem Bau (wobei mit Rücksicht auf den noch geringen Umfang des untersuchten Materials eine gewisse Reserve geboten erscheint):

1. Sulfonphthaleine sind bedeutend alkalifester als analoge Phthaleine; ihre Entfärbungsgeschwindigkeiten verhalten sich — nur größenordnungsmäßig! — wie 1 : 1000; die Halbwertstufen ihrer Entfärbungsintervalle liegen etwa 1½ Einheiten tiefer (Zahlenwerte sind um diesen Betrag größer).

2. In beiden Klassen von Indikatoren finden sich — zum wenigsten qualitativ — die gleichen Zusammenhänge zwischen den Halbwertstufen der beiden Farbänderungsintervalle und der Konstitution, soweit der Eintritt von Alkylgruppen und von Halogenatomen in die Seitenringe in Betracht kommt.

---

[9] Diese Eigenschaft der Sulfonphthaleine ist nicht unbekannt (vgl. Lubs und Acree, l. c. S. 2778). Jedoch ist sie bisher wenig beachtet worden; in einzelnen Fällen wurden derartige Beobachtungen sogar auf ungenügende Reinheit des Präparats zurückgeführt (B. Cohen, Publ. Health Rep. *41*, 1926, S. 3069). Jedenfalls ist das Vorhandensein von Beziehungen zu der analogen Erscheinung bei den Phthaleinen bisher nicht bemerkt worden.

[10] Die Koordinaten der Grenzkurvenmaxima und der isosbestischen Punkte der Sulfonphthaleine sowie die Halbwertstufen dieser Indikatoren entstammen Messungen von R. Diehl, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird.

[11] Vgl. A. Thiel und R. Diehl, Marburger Sitzungsber. *64*, 1929, Heft 4.

Vergleichende Zusammenstellung der Indikatoreigenschaften einiger Sulfonphthaleine (*S*) und Phthaleine (*P*) (λ in $m\mu$; ε in cm^2/mMol).

Nr.	Name	Art	Substituent		Unt. Grenzkurve		Ob. Grenzkurve		Isosbestischer Punkt		$p_{H^1/_2}$	$p'_{H^1/_2}$	$10^4 . k$ in St. 14
			Art	Stellung	$\lambda_{max.}$	$10^{-5} . \varepsilon_{max.}$	$\lambda_{max.}$	$10^{-} . \varepsilon_{max.}$	λ_i	$10^{-5} . \varepsilon_i$			
1	Phenolrot	*S*	—	—	558	0·676	430	0·240	480	0·111	7·74	13·05	3·6
2	Phenolphthalein	*P*	—	—	553	0·337	—	—	—	—	9·53	11·75	~ 2000
3	Kresolrot	*S*	CH_3	5′, 5″	572	0·692	433	0·236	485	0·104	8·08	14·2	0·45
4	*o*-Kresolphthalein	*P*	CH_3	5′, 5″	564	0·580	—	—	—	—	9·47	12·80	450
5	Thymolblau	*S*	CH_3 C_3H_7	2′, 2″ 5′, 5″	597	0·360	438	0·145	494	0·070	8·87	?	?
6	Thymolphthalein	*P*	CH_3 C_3H_7	2′, 2″ 5′, 5″	591	0·420	—	—	—	—	9·70	14·2	?
7	Bromphenolblau	*S*	Br	3′,5′; 3″,5″	591	0·79	438	0·26	496	0·080	3·87	12·0	~ 300
8	Tetrabrom-phenolphthalein .	*P*	Br	3′,5′; 3″,5″	580	0·0034	—	—	—	—	7·6(?)	?	?
	Tetrachlor-phenolphthalein .	*P*	Ci	3′,5′; 3″,5″	580	0·0020	—	—	—	—	6, 8	10·45	?
9	Bromkresolpurpur	*S*	CH_3 Br	5′, 5″ 3′, 3″	588	0·430	430	0·20	490	0·072	6·27	13·21	3·0
10	Bromthymolblau	*S*	CH_3 C_3H_7 Br	2′, 2″ 5′, 5″ 3′, 3″	616	0·413	436	0·18	498	0·070	7·07	(15·1)	?

3. Die Farbtiefe ($\lambda_{max.}$) der unteren Grenzformen ist bei den Sulfonphthaleinen etwas größer (um etwa 5—10 $m\mu$) als bei analogen Phthaleinen.

4. Das Maximum der oberen Grenzkurven liegt bei den Sulfonphthaleinen ziemlich genau an der gleichen Stelle (430 bis 440 $m\mu$), u. zw. dort, wo auch das Extinktionsmaximum chinoider, gelber Derivate des Phenolphthaleins liegt (Anion des Phenolphthalein-monomethyläthers: $\lambda_{max.} = 445\ m\mu$[12]; chinoider Ester des Tetrabrom-phenolphthaleins in Alkohol: $\lambda_{max.} = 435\ m\mu$[13]).

5. Die Farbtüchtigkeit ($\varepsilon_{max.}$) der Sulfonphthaleine ist zum Teil etwas geringer als die der analogen Phthaleine, zum Teil merklich höher (beim Phenolrot doppelt so groß wie beim Phenolphthalein). Eine auffällige Sonderstellung nimmt das Bromphenolblau ein mit ungewöhnlich hoher Maximalextinktion und gleichwohl besonders großer Alkaliempfindlichkeit.

6. Bromphenolblau zeigt auch sonst Anomalien. Seine Abblaßreaktion liefert Geschwindigkeitskonstanten, die zwar in den Stufen 11 und 12 proportional der Hydroxylionkonzentration sind ($k_{11} = 0{\cdot}00013$ und $k_{12} = 0{\cdot}0013$); dagegen ist die für Stufe 14 geltende Konstante über doppelt so groß, als zu erwarten ($k_{14} = 0{\cdot}03$ gegen $0{\cdot}013$). Desgleichen ist die Lage der Entfärbungsgleichgewichte in tieferen Säurestufen nicht in Übereinstimmung mit dem in weniger stark alkalischer Lösung gemessenen Gleichgewichte: konzentriertere Laugen wirken unverhältnismäßig stärker entfärbend. Zu diesen Anomalien gesellt sich eine bisher unbekannte Abblaßreaktion im sauren Gebiete[14]: in Stufe 1 sinkt die Farbintensität der gelben Lösung im Verlaufe von zwei Tagen (bei Zimmertemperatur) auf etwa 80% des Ausgangswertes (Gleichgewicht).

Erwähnt sei noch, daß das zum Vergleiche mit Bromphenolblau eigentlich heranzuziehende Tetrabrom-phenolphthalein bisher nicht so eingehend untersucht worden ist wie das entsprechende Chlorderivat. Die für letzteres geltenden Daten sind daher in der Spalte 8 mitaufgeführt, da anzunehmen ist, daß die Entfärbungs-Halbwertstufe beider Stoffe kaum merklich verschieden ist.

Daß Sulfonphthaleine überhaupt alkaliempfindlich sind, kann man im Sinne der eingangs erwähnten Anschauung[15] als Zeichen für das Vorhandensein laktoider sekundärer Anionen ansehen. Dazu würde die Beobachtung passen, daß gerade die besonders alkaliempfindlichen Halogenderivate in festem Zu-

---

[12] Marburger Sitzungsber. *62*, 1927, S. 492 und 501.

[13] E. Vogt, Z. physikal. Chem. *132*, 1928, S. 111.

[14] Diese Reaktion hat wohl kaum etwas zu tun mit dem von B. Cohen beim Thymolblau beobachteten Abblassen in sehr stark saurer Lösung, in der bereits der „Säureumschlag" dieses Indikators eingetreten ist (l. c. S. 3057).

[15] Vgl. Z. anorg. Chem. *178*, 1929, S. 62 und 70.

stande praktisch farblos, also zweifellos von laktoider Konstitution sind[16].

Anderseits läßt sich angesichts der ganz anderen Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten (trotz analoger Konstitution) die Auffassung vertreten, daß bei den Sulfonphthaleinen der molekulare Mechanismus des Abblassens ein anderer ist als bei den Phthaleinen, so daß also z. B. vielleicht nicht nur ihre laktoiden, sondern auch ihre merichinoiden sekundären Anionen Hydroxylion addieren (wenn auch mit viel kleinerer Geschwindigkeit). Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist die systematische Analyse der Farbgleichgewichte und Ionengleichgewichte, in ähnlicher Weise, wie das bei den Phthaleinen geschehen ist[17], unerläßlich. Hiebei wird die Heranziehung unzweifelhaft rein chinoid konstituierter Derivate (entsprechend dem chinoiden Ester des Tetrabrom-phenolphthaleins) eine entscheidende Rolle spielen. Untersuchungen dieser Art sind in Angriff genommen.

---

[16] Auch hier macht das Bromphenolblau eine Ausnahme, indem es auch in reinsten Präparaten schwach rosafarbig ist. Im übrigen finden sich in Handelspräparaten gelegentlich merkliche Mengen nichthalogenierter Sulphonphtaleine, die eine dunklere Farbe bedingen. Solche Verunreinigungen verraten sich dann namentlich bei Entfärbungsversuchen durch den allmählich eintretenden Wechsel des Farbtons (siehe auch die Bemerkungen von B. Cohen, l. c. S. 3061).

[17] Marburger Sitzungsber. *62*, 1927, S. 471.

Katalytische Hydroperoxyd-Spaltungen durch Metallverbindungen

Von

H. v. Euler und Brita Jansson

Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929).

Der wirksamste Katalysator der Hydroperoxyd-Spaltung gehört den Enzymen zu; es ist die im Jahre 1900 von O. Loew als selbständiges Enzym entdeckte Katalase. In ihrem bis jetzt reinsten Zustand ist die Wirksamkeit der Katalase gekennzeichnet [1] durch die ihr zukommende Größe [2] Kat $f = 43.000$. Von diesem Präparat ist also nur $0{\cdot}5 . 10^{-4}\,mg$ in $50\,cm^3$ Reaktionsmischung erforderlich, um bei 18° in einer Stunde eine Spaltung von rund 20% des anwesenden Hydroperoxydes zu erzielen.

Dieses hochgereinigte Präparat enthält Eisen, u. zw. entspricht der Eisengehalt etwa demjenigen des Hämoglobins. Ob dieses Eisen bzw. wieviel von demselben der Katalase wesentlich zugehört, ist allerdings noch nicht festgestellt.

Hämoglobin selbst katalysiert die Spaltung von Hydroperoxyd nicht [3], wie schon Madinaveitia in Willstätters Laboratorium gezeigt hat. Dagegen ist nach Messungen von Kuhn und Brann [4] das Hämin und nach Messungen von Euler, Harald Nilsson und D. Runehjelm [5] Mesohämin und Deuterohämin katalatisch wirksam, u. zw. ist bei den drei genannten Porphinderivaten die Größenordnung der Wirksamkeit annähernd die gleiche. Man hätte demnach vermuten können, daß sich in Hämoglobinlösungen die katalatische Aktivität durch Erhitzen der Lösung unter Denaturation des Proteinrestes hervorrufen läßt. Eine solche Aktivierung ist aber bis jetzt nur in sehr begrenztem Maße erzielt worden [6].

Eisen als zweiwertiges Kation steht, soweit verdünnte Lösungen von Katalysator und Substrat in Frage kommen, seinen katalatischen Wirkungen nach weit hinter Hämin oder Häminderivaten zurück; auch gegen das Ferro-penta-aquo-cyan-Na-Salz (Baudisch [7]). In konzentrierteren Lösungen reagiert Hydroperoxyd mit Fe^{II}

[1] Euler und Josephson, Liebigs Ann. *452*, 1927, S. 158.

[2] Vgl. Euler und Josephson, Chem. Ber. *56*, 1923, S. 1749; *59*, 1926, S. 770.

[3] Madinaveitia, Diss. Zürich, 1912; Senter, Z. physikal. Chem. *44*, 1903, S. 257.

[4] Kuhn und Brann, Chem. Ber. *59*, 1926, 2370; Z. physiol. Chem. *168*, 1929 S. 27 und 44.

[5] Euler, H. Nilsson und Runehjelm, Sv. Kem. Tisskr. *41*, 1929, S. 85.

[6] Noch nicht veröffentlichte Versuche von H. Willstaedt.

[7] Baudisch und Davidson, Arch. Intern. Med. *40*, 1927, S. 496.

nach stöchiometrischen Proportionen, wie aus der interessanten Mitteilung von Manchot und Lehmann[8] hervorgeht.

Aus Messungen von Euler und Josephson hat sich ergeben, daß Hämin das Hydroperoxyd mit meßbarer Affinität bindet, u. zw. hatten sich für gewisse näher festgelegte Bedingungen Affinitätskonstanten K ergeben, welche zwischen 120 und 130 variierten. Dies bedeutet eine reversible Peroxydbildung aus Hämin, und es darf wohl vermutet werden, daß der Grad der Peroxydbildung aus Mesohämin und Deuterohämin[9] von dem bei Hämin eintretenden nicht allzu verschieden ist, während man bei Fe-Ionen ganz andere Größenordnungen dieser Affinität finden würde. Es sind also im wesentlichen zweierlei Größen, welche die katalatische Wirkung der Eisen-Porphyrin-Verbindungen bestimmen, nämlich die Gleichgewichtskonstante mit Hydroperoxyd, und zweitens Grad und Geschwindigkeit des Zerfalles dieser Peroxyde, also des Zurückfallens auf die niedrigere Oxydationsstufe.

Die für die Kinetik der Oxydationserscheinungen prinpiziell wichtige Frage: Wie muß ein Metall gebunden sein, bzw. welche Eigenschaften muß eine Metallverbindung besitzen, damit ihr intermediär gebildetes Peroxyd kontinuierlich auf den katalatisch wirksamen Oxydationsgrad zurückfällt, haben wir an einigen anderen Metallen als Eisen zu studieren begonnen.

Eine in gewissem Sinne analoge Frage harrt seit etwa dreißig Jahren der Beantwortung, nämlich diejenige nach dem katalatisch wirksamen Bestandteil der nach Bredig hergestellten sogenannten kolloiden Platinlösungen[10]. Dieselbe wurde lange Zeit nicht nur von der Bredigschen und Ostwaldschen Schule, sondern auch von einer Reihe anderer Forscher als „Enzym-Modell" („anorganisches Ferment") betrachtet, u. zw. wohl besonders deswegen, weil vor O. Loews Entdeckung Schönbeins Meinung verbreitet war, daß alle organischen Fermente Hydroperoxyd katalytisch zersetzen und weil man die Gegenwart von Kolloiden in enzymatisch wirksamen Lösungen und die Gegenwart von Kolloiden in Bredigschen Platinlösungen in Beziehung setzen wollte[11]. Nunmehr hat

[8] Manchot und Lehmann, Liebigs Ann. *460*, 1928, S. 179; vgl. auch Wieland und Franke, ebenda, *457*, 1928, S. 1.

[9] Es sei hier hervorgehoben, daß nicht nur, wie Euler, H. Nilsson und Runehjelm fanden, die katalatischen Wirkungen von „Pyratin" (aus Resorzinschmelze nach Schumm) und Deuterohämin (H. Fischer) innerhalb der Versuchsfehler gleich sind, wie nach der Identität der beiden Verbindungen zu erwarten ist, sondern daß auch die früher an einem Pyratinpräparat gefundenen Unterschiede gegenüber Deuterohämin hinsichtlich der Phthalinwirkung bei weiterer Reinigung wesentlich zurücktreten, so daß unsere neueren Messungen keinen Anlaß geben, an der Identität des Deuterohämins und „Pyratins" zu zweifeln.

[10] Bredig und Müller v. Berneck, Z. physiol. Chem. *31*, 1899, S. 258.

[11] Bredig und Müller v. Berneck, l. c. S. 269: „Eine wesentliche und charakteristische Eigenschaft besonders ist der Bredigschen Platinflüssigkeit mit den organischen Fermenten gemeinsam, nämlich ihr kolloidaler Zustand. . . "

Besonders gern zitierte man damals den Ausspruch Schönbeins, nach welchem die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxydes als das „Urbild aller Gärungen" anzusehen ist.

die Auffassung, daß der kolloide Zustand des Platins mit der katalatischen Wirkung der Bredigschen Pt-Flüssigkeit in direkter Beziehung steht, wenig Stützen. Auf die wahrscheinliche Wirksamkeit von Platinsauerstoffverbindungen und ihren Salzen soll hier nicht näher eingegangen werden; in einer größeren Arbeit von F. Thorén aus diesem Institut wird auch dieser Punkt besprochen werden.

Daß gewisse Schwermetalle, besonders Eisen und Mangan. in alkalischer Lösung die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes sehr stark zu beschleunigen vermögen, hat bereits 1889 Tammann[12] erwähnt; Bredig und Müller v. Berneck haben in ihrer bereits zitierten sehr bemerkenswerten Arbeit einige Versuche über die Wirkung von Mn, Co, Cu und Pb angegeben. Diese orientierenden Versuche fassen sie (l. c. S. 278) folgendermaßen zusammen:

„Aus der vorstehenden Tabelle 6a entnehmen wir, daß in alkalischer Lösung katalytisch als Superoxyde noch wirksam sind:

Mn	noch	in	einer	Verdünnung	von	10,000.000 Litern
Co	„	„	„	„	„	1,000.000 „
Cu	„	„	„	„	„	1,000.000 „
Pb	„	„	„	„	„	100·000 „

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Maximalwerte der Verdünnung sich mit der Menge des Alkaliüberschusses schnell ändern, doch sollen obige Zahlen nur zur Orientierung dienen."

Bredig scheint nach obigem die Superoxyde als die wirksamen Katalysatoren der Hydroperoxydspaltung angesehen zu haben. Im übrigen ist auf die Frage, welche Molekülart in der den Katalysator enthaltenden Lösung die eigentlich wirksame ist, bzw. welche Molekülart sich mit Hydroperoxyd verbindet und dann durch Abspaltung von O_2 auf die niedrige, katalytisch wirksame Oxydationsstufe zurückfällt, früher nicht eingegangen worden.

Zu dieser Frage sollen die hier mitzuteilenden Versuche einen Beitrag liefern.

Zur Methodik.

Hinsichtlich der Methodik unserer Versuche ist nur zu bemerken, daß wir den zeitlichen Verlauf der Hydroperoxydspaltung titrimetrisch bestimmt haben; nur einige der hier erwähnten, später ausführlicher mitzuteilenden Messungen von S. Steffenburg sind in der von ihm angegebenen Respirometermodifikation volumetrisch durchgeführt worden.

Zur Titration wurden 0·005 norm. Kaliumpermanganat-Lösungen verwendet. Die Reaktion wurde zu bestimmten Zeiten dadurch unterbrochen, daß gewisse Volumina der Reaktionslösung in gekühlte 2 n. Schwefelsäure einpipettiert wurden.

[12] Tammann, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 442.

Sämtliche titrimetrischen Versuche beziehen sich auf die Reaktionstemperatur 0°. Bei allen diesen Versuchen ist die Konzentration des Hydroperoxydes in der Mischung 0·004 n. Wir haben diese kleine H_2O_2-Konzentration gewählt, weil dadurch manche Störungen, welche bei größerem Hydroperoxydüberschuß auftreten, vermieden werden. Die hier mitzuteilenden Versuche haben einen orientierenden Charakter; den Besonderheiten des zeitlichen Verlaufes der Hydroperoxydspaltung haben wir noch keine eingehenderen Versuche gewidmet. Wo Reaktionskonstanten erster Ordnung als Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben sind, beziehen sich diese auf das erste Drittel der Reaktion.

Versuche mit Kupfersalzen.

Wir gehen aus von einem bereits in einer früheren Mitteilung[13] erwähnten Versuch, in welchem die Mischung, welche hinsichtlich H_2O_2 0·01 norm., hinsichtlich NOH 0·2 norm. und hinsichtlich Cu $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ molar war, bei 16° die Reaktionskonstante $k \cdot 10^3 = 144$ gab.

Wir konnten ferner von den bereits bekannten Tatsachen ausgehen, daß Kupfersalze vorzugsweise in alkalischer Lösung ihre katalatische Wirkung äußern, und ferner, daß diese Wirkung nicht mit der Konzentration des Alkalis oder der Hydroxylionen proportional geht. Bei minimalen Metallkonzentrationen nimmt im Gegenteil k von einer gewissen Alkalikonzentration an wieder ab[14].

Einfluß der Cu-Konzentration in „rein" alkalischen Lösungen.

Bei orientierenden volumetrischen Versuchen bei 17°, bei einer NaOH-Konzentration von 0·01 und H_2O_2-Konzentration von 0·004 wurden für das erste Viertel der Reaktion folgende k-Werte erhalten:

0·00001 n. Cu	$k.10^3 = 47$
0·0000012 n. Cu	$= 3{\cdot}8$

Während hier die Reaktionsgeschwindigkeit stärker anstieg als die Cu-Konzentration, war dies bei einer 20mal geringeren NaOH-Konzentration, also bei 0·005 n. NaOH nicht mehr der Fall.

Die folgenden Resultate sind titrimetrisch erhalten.

0·002 n. NaOH	Minuten	cm^3 $KMnO_4$	$k.10^3$
0·002 n. $CuSO_4$	0	2·79	—
	3	2·08	42
	6	1·79	32
	9	1·54	29

[13] Euler, Runehjelm und Steffenburg, Svenska Vet. Akad. Archiv Kemi *10*B, 1929, Nr. 7.

[14] Dies gilt auch für reine Alkalilösungen von Hydroperoxyd; inwieweit die in solchen Lösungen eintretende Hydroperoxyd-Spaltung durch Spuren katalysierender Metalle bedingt ist, steht noch nicht fest.

0·002 n. NaOH	Minuten	cm^3 $KMnO_4$	$k.10^3$
0·0002 n. $CuSO_4$	0	3·33	—
	5	2·97	9·9
	10	2·75	8·3
	20	2·57	5·6
	30	2·32	5·2

Auch bei einem früheren Versuch mit der Alkalinität 0·005 ist das Verhältnis der zur Fünftelspaltung des Hydroperoxydes erforderlichen Zeiten 8 : 1, wenn die Cu-Konzentration im Verhältnis 1 : 10, nämlich von 0·0001 auf 0·001 ansteigt.

Wir haben schon in einer früheren Mitteilung erwogen, ob an diesen Wirkungen von Kupfersalzen in alkalischen Lösungen Cuprat-Ionen beteiligt sind. Jedenfalls können dieselben nur in äußerst geringer Menge anwesend sein. Kupferoxyd bzw. Hydroxyd zeigt neben seinen basischen allerdings auch saure Eigenschaften[15], letztere sind aber so schwach, daß das Natrium-Cuprat zum allergrößten Teil hydrolysiert sein muß. Das $Cu(OH)_2$ ist also in der alkalischen Reaktionsmischung teilweise in kolloider Lösung vorhanden, teilweise suspendiert bzw. emulgiert.

Der Umstand, daß unsere Parallelversuche oft große Schwankungen zeigen und im allgemeinen mit keiner größeren Genauigkeit als etwa 20% reproduzierbar sind, hat seine Ursache in dem labilen Zustand, in dem sich die nicht echt gelösten Cu-Verbindungen in der Reaktionsmischung befinden.

Unter diesen Umständen war es nicht möglich, aus kinetischen Versuchen Aufschlüsse über die Art der reaktionsvermittelnden Molekülarten in rein alkalischen Schwermetallsalzlösungen zu erhalten. Wir sind deshalb zur Herstellung komplexer Salze übergegangen, um zu ermitteln, welche Metallkomplexe katalatisch wirksam sind.

Diese Frage ist in diesem Institut bereits mit O. Ehrensvärd in Angriff genommen worden, der seine Versuche über Hydroperoxyd-Katalysatoren fortsetzen wird.

Man kann den Cu-Gehalt alkalischer Lösungen stabilisieren, indem man das Cu an hydroxylhaltige Stoffe. wie Kohlehydrate, höherwertige Alkohole, Oxysäuren oder auch Aminosäuren komplex bindet. Nach unseren bis jetzt gewonnenen Erfahrungen hat Kupfer in solchen komplexen Anionen keine oder nur sehr geringe katalatische Wirksamkeit, sofern nicht der Komplex im Überschuß ist.

So ist z. B. in einer Mischung, welche bezüglich NaOH 0·002 n. und bezüglich Cu 0·002 und bezüglich Glykokoll 0·1 n. ist, die Reaktionskonstanten $k.10^3 < 0{\cdot}2$.

Anders verhalten sich die komplexen Metall-Kationen. Um über Wirkungen des Pyridins bei Eisen-Katalysen näheren Aufschluß zu gewinnen, wurde die Wirksamkeit von Cu-Pyridin-Komplexen studiert.

---

[15] H. v. Euler, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi *1*, 1903, S. 77. Vgl. hiezu auch Kohlschütter, Z. anorg. Chem. *111*, 1920, S. 193; H. v. Euler und Ulf v. Euler, Z. anorg. Chem. *124*, 1922, S. 70.

Reaktionsmischung:	0·002 n. NaOH	0·0002 n. Cu	$k.10^3$
	0·02 n. Pyridin		Mittel: 21
	Ohne Pyridin		Mittel: 7·5

Auch hier sinken die Reaktionskoeffizienten sehr stark. Von den zehn angestellten Versuchen sei hier einer angeführt, um dieses Abfallen von k zu zeigen:

Minuten	$KMnO_4$	$k.10^3$
0	3·29	—
5	2·18	35·7
10	1·77	26·9
20	1·54	16·5
30	1·24	14·1

Ein Parallelversuch mit den entsprechenden NaOH- und Pyridin-Konzentrationen, aber ohne Cu, ergab keine meßbare H_2O_2-Spaltung. Mit abnehmender Alkalinität steigt zunächst die Spaltungsgeschwindigkeit stark an. So wurden für Lösungen

0·001 n. NaOH
0·0002 n. Cu
0·02 n. Pyridin

Reaktionsgeschwindigkeiten[16] gefunden, welche im Mittel $k.10^3 = 100$ betrugen. Diese Reaktionskoeffizienten erster Ordnung nahmen mit fortschreitender Zeit noch mehr ab als in den oben erwähnten Beispielen. Wie zu erwarten, steigt die Spaltungsgeschwindigkeit auch mit steigender Pyridinkonzentration stark an und wird bei 0·1 n. Pyridin unmeßbar groß.

Ersetzt man in obigen Reaktionsmischungen Pyridin mit Ammoniak, so steigt die Spaltungsgeschwindigkeit durchweg an. Genauere Angaben über die katalatische Wirkung des Komplexes $Cu(NH_3)_4$ werden später mit G. Ehrensvärd mitgeteilt werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß nach Messungen des einen von uns die Affinität des Cupri-Ions zum Pyridin erheblich schwächer ist als zum Ammoniak, so daß die Konzentration der Ionen $Cu(Py)_4$ bei gleicher Metall- und Basenkonzentration erheblich geringer ist als die der Ionen $Cu(Am)_4$. Auf die Eiweiß- und Schwefelkomplexe von Cu, Ag und Co werden wir bald zurückkommen[16a].

Versuche mit Silbersalzen.

Auch Silbersalze üben in alkalischer Lösung als Ammoniak- oder Pyridin-Komplexe ziemlich starke katalatische Wirkungen aus, die bisher noch nicht quantitativ gemessen worden sind.

Folgendes Beispiel gibt den Verlauf der Reaktion an:

[16] Wo k-Werte zum Vergleich oder zum Ausdruck des Endresultates benützt werden, beziehen sich dieselben, wie schon erwähnt, auf das 1. Drittel der Reaktion.

[16a] Eiweiß-Komplexe des Cu scheinen an den katalatischen Wirkungen tierischer Flüssigkeiten und Organe beteiligt zu sein.

Minuten	cm^3 $KMnO_4$	$k.10^3$	Mischung
0	2·62	—	0·0002 n. $AgNO_3$
2	1·43	13·1	0·002 n. NH_3
3	1·31	10·0	0·002 n. NaOH
5	1·01	8·3	
10	0·76	5·4	

Es zeigt sich also ein starker Abfall des Reaktionskoeffizienten. Vergleichen wir die Geschwindigkeiten als die inversen Werte der Zeiten, welche zum Ablauf von einem Drittel der Reaktion erforderlich sind, für die analogen ammoniakalischen Lösungen des Kupfersulfates, so zeigt es sich, daß die Silberammoniakbase stärker katalatisch wirksam ist als die Kupferammoniakbase[17]. Für die oben angegebenen Konzentrationen ergibt sich nämlich

Silberkomplex . . . . . $k.10^3 = 150$
Kupferkomplex 45

Was die rein alkalischen Lösungen von Silbernitrat betrifft, so wird in denselben auch bei so kleinen Ag-Konzentrationen, wie 0·0002 norm. und bei Alkalinitäten von etwa 0·002 norm. NaOH, Hydroperoxyd schnell zerlegt. Nur ist der zeitliche Verlauf einer solchen Reaktion außerordentlich schwer reproduzierbar, da die kleinsten Verschiedenheiten beim Mischen der Komponenten verschiedenartige Fällung des Silberoxydes hervorrufen, wodurch wir es nicht möglich machen konnten, daß sich bei jeder Wiederholung des Versuches dasselbe Gleichgewicht zwischen Silberoxyd und H_2O_2 einstellt. Versucht man die Reaktionskoeffizienten erster Ordnung zu messen, so findet man, daß dieselben vom Reaktionsbeginn an sehr rasch abfallen.

Es bedeutet also eine wesentliche Erleichterung, mit Lösungen von N-Basen zu arbeiten, in welchen der Silberoxydkomplex gebunden wird und dadurch höhere Löslichkeit besitzt als in reinem Alkali, also z. B. in Lösungen von Ammoniak oder Pyridin.

Auch hier zeigt sich, wie bei den Kupfersalzen, die Wirkung des Pyridins auf die katalatische Spaltungsfähigkeit der Silberbase geringer als die des Ammoniaks. Wir erhielten nämlich bei übereinstimmender Konzentration von Ag (0·0002 n.) und von NaOH (0·002 n.) die gleiche katalatische Geschwindigkeit, u. zw. 150, wenn die Pyridinkonzentration rund zehnmal so groß (0·02 n.) war als die Ammoniakkonzentration. Nach unseren früheren Messungen[18] und Berechnungen ist dieses Ergebnis

[17] Daß nach unseren Befunden Nickelsalze durch Pyridin-Basen viel weniger aktiviert werden als Co-, Cu- und Ag-Salze, kann zum Teil mit der geringeren Affinität des Pyridins und Ammoniaks zum Ni-Ion zusammenhängen (vgl. Euler, Ber. D.ch. G. *37*). Wesentlich ist natürlich Affinität und speziell Spaltungsgeschwindigkeit der Nickelhydroxyd-H_2O_2-Verbindung. Besonders bemerkenswert sind die Co-Komplexe.

[18] Euler, Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 2768.

in guter Übereinstimmung mit den Affinitäten des Ammoniaks und des Pyridins zum Silberion. Für die Dissoziationskonstanten der Silberkomplexe

$$K = \frac{[\text{Ag}] \times [\text{N—Base}]^2}{\text{Ag—Komplex}}$$

waren nämlich folgende Werte gefunden worden:

Pyridin-Komplex . . . . $K = 4.10^{-5}$
Ammoniak-Komplex . . 5.10^{-8}

Wie sich bei gleichbleibender Pyridin-Konzentration, 0·02 normal, die Reaktionsgeschwindigkeit mit den Konzentrationen von Ag und NaOH ändert, geht aus folgender Tabelle hervor:

Reaktionskoeffizienten $k.10^3$ (0°); Pyridin 0·02 norm.

Alkali	0·0002 n. Ag	0·0001 n. Ag	0·00002 n. Ag	0·00001 n. Ag
0·002 n. NaOH . .	150	110	40	5
0·02 n. NaOH . .	—	—	160	40
0·1 n. NaOH . .	—	—	—	20
0·2 n. NaOH . .	—	—	50	10

Die k-Werte sind Mittel aus vielen Einzelversuchen. Dabei haben sich oft große Variationen ergeben, z. B. im Versuch mit 0·0001 n. Ag und 0·002 n. NaOH; die Mischung wurde zuweilen klar erhalten, zuweilen aber auch milchig trüb; in letzterem Falle wurden die größeren und zeitlich schneller abfallenden Reaktionskoeffizienten gefunden.

Immerhin scheinen uns die erhaltenen Zahlen nicht ohne Interesse als Ausgangspunkte für weitere Studien.

Der Befund, daß Ammoniak- und Pyridinzusätze zu alkalischen Silbernitratlösungen die spezifische Geschwindigkeit der H_2O_2-Spaltung steigern, kann kaum anders gedeutet werden, als daß die Ionen $AgAm_2$ bzw. $AgPy_2$ an der Reaktion beteiligt sind [19].

Die Konzentrationsfunktion des Alkalis scheint sich aus zweierlei Einflüssen zusammenzusetzen, nämlich demjenigen auf das Hydroperoxyd [20] und demjenigen auf den Katalysator. Ersterer scheint eine bereits früher in Betracht gezogene Vermutung zu stützen, die sich etwa dahin formulieren ließe, daß dem Anion des Hydroperoxyds eine höhere spezifische Spaltungsgeschwindigkeit oder aber eine höhere Affinität zum Katalysator zukommt als dem undissoziierten Hydroperoxyd.

[19] In diese Wirkung ist die Löslichkeitserhöhung des Silberoxyds durch Ammoniak bzw. Pyridin einbegriffen.

[20] Über die Salzbildung des Hydroperoxyds mit Alkalien siehe Calvert, Z. physikal. Chem. *33*, 1901, S. 513. — Calvert und Bredig, Z. Elektrochem. *17*, 1901, S. 622,

Der Einfluß des Alkalis auf den Katalysator bedingt vermutlich das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, welches bei steigender Alkalikonzentration eintritt, bzw. die Abnahme der k-Werte, welche (in 0·02 norm. Pyridinlösung) in Alkalinitäten über 0·05 n. statthat[21]. Es dürfte sich hier in erster Linie um Löslichkeitsänderungen und Flockungserscheinungen am Silberhydroxyd[22] handeln, welche zusammen ein Maximum der Katalysatorkonzentration bedingen.

Im Anschluß an die Bestimmungen der Affinitätskonstanten Hämin-Hydroperoxyd durch Euler und Josephson richtet sich die Fortsetzung dieser Versuche auf die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Spaltungsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds in alkalischen Metallsalzlösungen und der Konzentration der reaktionsvermittelnden Molekülart, welche aus dem Katalysator und dem Hydroperoxyd entsteht[23].

Halten wir uns speziell an die Silbersalze[24], so kommen zunächst die Produkte $AgOH \times H_2O_2$ bzw. $(NH_3)_2AgOH \times H_2O_2$ und $Py_2AgOH \times H_2O_2$ in Betracht, wobei zu beachten ist, daß $(NH_3)_2AgOH$ eine sehr viel stärkere Base als AgOH, also fast vollständig, dissoziiert ist. In dem Maße, als Hydroperoxyd in alkalischer Lösung Anionen bildet, ist auch mit dem Ion O_2H^-, also mit den Komplexen $Ag.O_2H$ bzw. $Py_2Ag.O_2H$ zu rechnen.

Die katalytischen Wirkungen der Cu-Pyridin-Verbindungen sind umso interessanter, als die Aussicht besteht, sie mit denjenigen der Hämochromogen-Pyridin-Verbindungen in Beziehung zu setzen; letztere sind bekanntlich durch die sehr bemerkenswerten Versuche von v. Zeynek[25], R. Hill[26], D. Keilin[27], Ansom und Mirsky[28], sowie Kuhn[29] eingehend studiert worden.

---

[21] Wie weitere Versuche gezeigt haben, tritt dieses Maximum in um so höherer Alkalinität auf, je höher die Pyridinkonzentration ist.

[22] Hiezu kommt das bei Zusatz von H_2O_2 zu alkalischen Silberhydroxydlösungen auftretende „kolloide Silber". Wir führen ein paar Versuche mit stärkeren Alkalikonzentrationen an:

Mischung a): 5 *cm*³ 0·001 *n*. $AgNO_3$ + 5 *cm*³ 0·5 *n*. Pyridin + 5 *cm*³ 1 *n*. NaOH. Versetzt man diese Mischung a) mit 10 *cm*³ 0·01 *n*. Hydroperoxyd, so färbt sich die Lösung sofort blau. Diese blaue Lösung entfärbt sich auch bei 2 Minuten langem Kochen nicht. — Versetzt man die Mischung a) mit 1 *cm*³ 30%igem H_2O_2, so wird die Lösung nicht blau, sondern färbt sich unter stürmischer Gasentwicklung und starker Wärmeentwicklung gelblich.

Mischung b): 5 *cm*³ 0·01 *n*. $AgNO_3$ + 5 *cm*³ 1 *n*. NaOH.

Die dunkelbraune Mischung hellt sich bei Zusatz von 0·5 *cm*³ 30%igem H_2O_2 etwas auf, wird aber nicht blau, auch nicht auf nachherigen Zusatz von Pyridin. Gleiches Resultat, wenn Mischung b) 0·1 *n*. NaOH enthält. Mischung b) + 10 *cm*³ 0·01 *n*. H_2O_2 zeigt mäßige Gasentwicklung, welche auf Zusatz von Pyridin wesentlich zunimmt.

[23] Daß bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Silberoxyd (schließlich) Sauerstoff und Silber entsteht, hat bereits Thénard angegeben. Siehe hiezu auch Baeyer und Villiger, Ber. D. ch. G. *34*, 1901, S. 749 und 2769. Aus Baeyers und Villigers Versuchen geht hervor, daß sich für die Bildung eines superoxydischen Zwischenprodukts präparative Anhaltspunkte nicht gewinnen ließen.

[24] Vgl. Euler, Ber. D. ch. G. *36*, 1903, S. 1854.

[25] R. v. Zeynek, Z. physiol. Chem. *70*, 1910, S. 224.

[26] R. Hill, Proc. Roy. Soc. B. *100*, 1926, S. 419.

[27] D. Keilin, Proc. Roy. Soc. B. *100*, 1926, S. 129.

[28] Ansom und Mirsky, Jl. Gen. Physiol. *12*, 1929, S. 401 und 581.

[29] Kuhn und Wassermann, Ber. D. ch. G. *61*, 1928, S. 1550.

Über das Gleichgewicht der Kohlendioxyd-Abspaltung aus Ameisensäure und ihr Potential

Von

G. Bredig, S. R. Carter und M. Enderli

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule in Karlsruhe

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Th. Blackadder und S. R. Carter die Umkehrbarkeit des katalytischen Zerfalles der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoffgas nachgewiesen[1]. Während Blackadder einerseits gezeigt hat, daß der Zerfall der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoffgas in der Nähe des neutralen Punktes zum Stillstand kommt, konnten wir anderseits auch zeigen, daß man Karbonate und Bikarbonate mit Wasserstoffgas und Kohlendioxyd unter Druck unter Umständen nahezu quantitativ katalytisch in Formiate verwandeln kann. Wenige Milligramme Ameisensäure hatte auch schon R. Wieland direkt aus Wasser, Kohlendioxyd und Wasserstoffgas mit Palladium erhalten. Im Jahre 1914 konnten G. Bredig und S. R. Carter zeigen, daß man so unter erheblich höheren Drucken auch sehr erheblich größere Konzentrationen der freien wässerigen Ameisensäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur herstellen kann. Bredig und Carter haben damals auch bereits das Gleichgewicht der Reaktion

$$CO_2 + H_2 = HCOOH \qquad (1)$$

bestimmt. Diese Versuche wollen wir heute mitteilen und mit einigen anderen Gegenständen in Verbindung setzen, insbesondere mit der schönen Arbeit von G. E. K. Branch[2] über das Gleichgewicht:

$$CO + H_2O = HCOOH \qquad (2)$$

Gleichgewicht der Ameisensäurebildung aus wässerigem Kohlendioxyd und Wasserstoffgas unter Druck.

(Nach Versuchen von S. R. Carter.)

Unsere Versuche wurden im Jahre 1914 in einem Rührautoklaven mit silbernem Einsatz ähnlich dem von Stuckert

[1] G. Bredig, Chem. Ztg. 1911, S. 1095; Th. Blackadder, Z. physikal. Chem. *81*, 1912, S. 385; G. Bredig und S. R. Carter, Ber. D. ch. G. *47*, 1914, S. 541; D. R. P. 283.895. 339.946, Chem. Ztg. 1915, S. 72; H. Wieland, Ber. D. ch. G. *45*, 1912, S. 685; E. u. F. Müller, Z. Elektrochem. *30*, 493 (1924) und K. Schwabe ebenda *35*, 165 (1929); C. Paal u. W. Poethke, Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 1511.

[2] Gerald E. K. Branch, Journ. Amer. Chem. Soc. *37*, 1915 S. 2323.

und Enderli[3] beschriebenen ausgeführt, indem man diejenige Konzentration einer verdünnten wässerigen Ameisensäurelösung aufsuchte, welche sich bei den angegebenen Partialdrucken des Kohlendioxyds und des Wasserstoffgases in Gegenwart von ca. 3 *g* Palladiummohr bei der betreffenden Temperatur und bei mehrstündigem Rühren nicht mehr veränderte. Die Ameisensäurelösung wurde aus den Gasen und Wasser (ca. 150 cm^3) im Autoklaven selbst vorher hergestellt. Die Partialdrucke der Gase wurden dann zum eigentlichen Versuche mit Hilfe eines Manometers nach oben oder nach unten verändert. Zur Gleichgewichtsmessung wurden sowohl aus der Gasphase als auch aus der flüssigen Phase Proben abgezapft und analysiert[4].

Für die charakteristische Gleichgewichtskonstante erhielten wir so folgende Werte, wobei die Konstante definiert ist durch die Gleichung:

$$\frac{P_{CO_2} . P_{H_2}}{c_{as}} = K_1, \qquad (3)$$

worin bedeuten: p_{CO_2} und p_{H_2} die gasanalytisch und mit Manometer bestimmten Partialdrucke von Kohlendioxyd und Wasserstoffgas, c_{as} die titrierte Ameisensäurekonzentration in der wässerigen Lösung im Gleichgewicht. Wir erhielten so folgende Tabelle I unserer Versuche:

Tabelle I.

Gleichgewicht der Kohlendioxyd- und Wasserstoffabspaltung aus wässeriger Ameisensäure (nach Carter).

Temp. Celsius	P_{H_2}	P_{CO_2}	c_{as} Mol/Lit.	$K_1 . 10^{-3}$ beobachtet	$K_1' . 10^8$ beobachtet
20°	32·7 atm.	28·3 atm.	0·0639	14	1·07
50°	59·6 „	38·4 „	0·0641	36	2·46
70°	66·4 „	42·6 „	0·0439	65	3·15
90°	71·2 „	45·8 „	0·0306	108	5·76
1	2	3	4	5	6

Partialdruck des Ameisensäuredampfes im Gleichgewicht mit Kohlendioxyd und Wasserstoffgas.

(Nach Versuchen von M. Enderli.)

Um auch das Gleichgewicht in der Gasphase vollständig zu kennen, bedürfen wir noch des Partialdruckes des Ameisensäuredampfes über der mit den anderen Gasen im Gleichgewicht befindlichen wässe-

[3] L. Stuckert u. M. Enderli, Z. Elektrochem. *19*, 1913, S. 570.

[4] In keinem Falle konnten wir auch nur Spuren von Formaldehydbildung feststellen, obwohl unsere Methode noch 0·5 *g* in 1000 *l* hätte erkennen lassen. Ob das Gleichgewicht auch von der relativen Palladiummenge abhängig ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

rigen Lösung. Da seinerzeit für so verdünnte wässerige Ameisensäurelösungen diese Partialdampfdrucke nicht bekannt waren, hat Enderli nach der Methode von J. v. Zawidzki[5] solche Dampfdruckmessungen gemacht, u. zw. bei den Temperaturen und Ameisensäurekonzentrationen c_{as}, welche wir im obigen Gleichgewichte beobachtet hatten. Da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelte, so mußte besonders dafür gesorgt werden, daß sich bei der Destillation die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit nicht änderte. Zu diesem Zwecke wurde ein Destillationskolben von 1½ *l* Inhalt gewählt und mit 1 *l* der Säurelösung gefüllt. Zwecks möglichst guter Erneuerung der Oberfläche war noch ein schnell rotierender Rührer im Kolben angebracht. Die Vorlage wurde mit Äther-Kohlensäure gekühlt. Auf die Wiedergabe näherer Einzelheiten müssen wir hier verzichten. M. Enderli erhielt so folgendes Ergebnis in der Tabelle II, in welcher c_{as} die Konzentration der flüssigen Phase und p_{as} den damit im Gleichgewicht befindlichen Partialdruck des Ameisensäuredampfes bedeuten[6].

Tabelle II.

Dampfdrucke verdünnter wässeriger Ameisensäurelösungen (nach Enderli).

Temp. Celsius	c_{as} in Mol/Lit. in Lösung	Mole HCOOH auf 55·5 Mole H_2O im Dampf beobachtet	$p_{as}.10^5$ in Atm. beob.
20°	0·0639	0·0233	0·995
50°	0·0641	0·0251	5·61
70°	0·0439	0·0160	8·87
90°	0·0306	0·0148	18·4
1	2	3	4

Gleichgewicht der Ameisensäurebildung aus Kohlenoxyd und Wasser.

Wie schon früher erwähnt (Bredig und Carter l. c.), kann man mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Bunsenflammengase

$$K_B = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \qquad (4)$$

auch die Gleichgewichtskonstante K_2 für den Kohlenoxydzerfall der Ameisensäure nach folgender Gleichung berechnen:

$$K_2 = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{c_{as}} = K_1 \,.\, K_B \qquad (5)$$

[5] J. Zawidzki, Z. physikal. Chem. *35*, 1900, S. 129.

[6] Der Dampf konnte innerhalb der Versuchsfehler als monomolekular betrachtet werden. Vgl. H. C. Ramsperger u. C. W. Porter, Journ. Amer. Chem. Soc. *48*, 1926, S. 1272.

Das Bunsenflammengewicht K_B können wir den klassischen thermodynamischen Werken von F. Haber[7] und G. N. Lewis und M. Randall, freilich mit einer starken Extrapolierung nach tieferen Temperaturen, entnehmen. (Wir benutzten die auf Seite 127 von Haber angegebene Gleichung für die „Wassergas-Reaktion", die wir lieber „Bunsenflammen"-Reaktion nennen. Wir haben uns überzeugt, daß wir für 90° C mit der von Lewis und Randall gegebenen Gleichung (9) auf Seite 533 fast genau denselben Wert erhalten.) K_B ist in der folgenden Tabelle III, Spalte Nr. 2, verzeichnet. Wir erhalten aus ihr nach Gleichung 5 mit unseren Beobachtungen, Spalte 5 der Tabelle I, für die Kohlendioxyd-Abspaltung aus Ameisensäure, also aus K_1, somit auch die Gleichgewichtskonstante K_2 der Kohlenoxyd-Abspaltung. Diese so aus unseren Messungen indirekt erhaltene Konstante K_2 ist in Spalte Nr. 3 der Tabelle III gegeben. Wir können diese Werte nun auch einer Prüfung durch die direkte Messung von anderer Seite unterwerfen, denn Gerald E. K. Branch[8] hat den Gleichgewichtsdruck p_{CO} der Kohlenoxyd-Abspaltung aus wässerigen Ameisensäurelösungen bei den Temperaturen 156° und 218° C direkt gemessen. Er fand einen Wert

$$K_{\text{Branch}} = \frac{P_{CO}}{c_{as}}, \tag{6}$$

aus dem man leicht unser K_2 sehr annähernd[9] erhalten kann, indem man ihn mit dem Sättigungsdampfdruck p_{H_2O} des Wassers bei der betreffenden Temperatur multipliziert. Zur Extrapolierung auf unsere tieferen Temperaturen benützen wir mit Branch die einfache van 't Hoffsche Reaktionsisochore, wobei wir für die Reaktionswärme den Wert $Q = 8394$ (l. c., Seite 2324) benutzten. Wir finden so nach der Gleichung (7):

$$K_2 = K_{\text{Branch}} \cdot p_{H_2O} \tag{7}$$

die in der Tabelle III, Spalte 4, angegebenen Werte für K_2, welche wir nun mit den unsrigen indirekt beobachteten in Spalte 3 vergleichen können. In Anbetracht der starken Extrapolierungen ist die Übereinstimmung befriedigend.

---

[7] F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905, S. 127; G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, Wien 1927, S. 533.

[8] G. E. K. Branch, Journ. Amer. Chem. Soc. *37*, 1915, S. 2316.

[9] Auf die Einführung der Fugazitäts- und Aktivitätsfaktoren nach G. N. Lewis (l. c.) und anderen verzichten wir hier, da die Genauigkeit unserer Versuche und Extrapolierungen wohl noch nicht dazu genügt. Siehe aber die interessanten Ausführungen über die freie Energie der Bildung der Ameisensäure aus den Elementen bei Gilbert N. Lewis und M. Randall, l. c. S. 536.

Tabelle III.

Gleichgewicht der Kohlenoxydabspaltung aus wässeriger Ameisensäure.

Temperatur Celsius	$K_B.10^6$ nach Haber	$K_2 = K_1.K_B$ nach Bredig	$K_2 = K_{Branch} \cdot p_{H_2O}$ nach Branch	$K_{Branch} = \frac{p_{CO}}{c_{as}}$ in Atm. und Mol pro Lit.	$p_{H_2O}.10^2$ in Atm.	$K_2'.10^4 = \frac{K_1'}{K_B}.10^4$
20°	3·9	$54 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	0·93	2·30	27·4
50°	19·5	$70 \cdot 10^{-2}$	$43 \cdot 10^{-2}$	3·56	12·2	12·6
70°	47·0	$306 \cdot 10^{-2}$	$235 \cdot 10^{-2}$	7·62	30·8	6·7
90°	112	$121 \cdot 10^{-1}$	$104 \cdot 10^{-1}$	15·00	69·2	5·1
1	2	3	4	5	6	7

Nachdem wir in Tabelle II die Werte für die Partialdrucke des Ameisensäuredampfes besitzen, können wir nun auch die Gleichgewichtskonstanten K_1' für den Kohlendioxydzerfall und K_2' für den Kohlenoxydzerfall der Ameisensäure in der Gasphase angeben, u. zw. in Partialdrucken. Wir haben also:

$$K_1' = \frac{p_{as}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \quad \text{und} \quad K_2' = \frac{p_{as}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \tag{8}$$

Durch Einsetzen unserer Messungen von Carter und Enderli haben wir direkt K_1' erhalten und in Spalte 6 der Tabelle I angegeben. Nach der bekannten Beziehung

$$K_B \,.\, K_2' = K_1' \tag{9}$$

haben wir nun auch aus K_1' und K_B für das Bunsenflammengleichgewicht nach Gleichung (9) die Gleichgewichtskonstante K_2' für die Kohlenoxydspaltung der Ameisensäure im Gasraum erhalten und in Spalte 7 der Tabelle III eingesetzt. Diese Konstante ist bereits nach der Nernstschen Näherungsgleichung von F. Pollitzer[10] berechnet worden. Nach seiner Gleichung (56) auf Seite 111 berechnen wir für unser K_2' Werte, welche zwar in der Größenordnung mit den von uns gefundenen in Spalte 7 der Tabelle III übereinstimmen, jedoch ist der Wert nach Pollitzer bei 20° ungefähr 20mal größer, bei 90° allerdings nur viermal größer. Die Übereinstimmung wird also bei höherer Temperatur auch mit der Nernstschen Näherungsgleichung besser. Dies liegt nicht nur daran, daß offenbar unsere Gleichgewichtsmessungen wegen der rascheren Einstellung um so genauer sind, je höher die Temperatur war, sondern daß auch die thermochemischen Daten für den Ameisensäurezerfall noch genauerer Festlegung bedürfen.

[10] F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten, Stuttgart 1912, S. 111.

Für das Verhältnis des Dampfdruckes der Ameisensäure zu ihrer Konzentration in wässeriger Lösung bei den von uns gemessenen Verdünnungen gibt es nun noch eine leicht abzuleitende Beziehung, welche lautet:

$$\frac{p_{as}}{c_{as}} = \frac{K_{Branch} \cdot P_{H_2O} \cdot K_1'}{K_B} \qquad (10)$$

Wir können also nach Gleichung (10) aus dem von uns experimentell ermittelten Werte K_1' der Kohlendioxydabspaltung der Ameisensäure und dem von Branch experimentell ermittelten Werte K_{Branch} für die Kohlenoxydabspaltung sowie aus der Gleichgewichtskonstante der Bunsenflammengase und aus dem Sättigungsdampfdrucke des Wassers das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck der Ameisensäure und ihrer Konzentration in wässeriger Lösung vorausberechnen. Nach unseren Messungen besitzen wir anderseits in Tabelle II die direkt beobachteten Werte für dieses Verhältnis. Das Ergebnis (wobei der Dampfdruck der Ameisensäure in Atmosphären und die Konzentration der Ameisensäure in der zugehörigen wässerigen Lösung in Mol/Litern einzusetzen sind) findet sich in folgender Tabelle IV:

Tabelle IV.

Temp. Celsius	$10^4 \cdot \frac{p_{as}}{c_{as}}$ beob. nach Tab. II.	$10^4 \cdot \frac{p_{as}}{c_{as}}$ ber. nach Gl. (10).
20°	1·6	0·58
50°	8·8	5·4
70°	20	16
90°	60	54
1	2	3

Wie man aus Tabelle IV ersieht, ist in Anbetracht der großen Extrapolierungen, die eigentlich nur Übereinstimmung der Größenordnung erwarten ließen, die Übereinstimmung zwischen unseren Beobachtungen nach Tabelle II und der Theorie nach Gleichung (10) mit Ausnahme des Versuches bei 20° C eine unerwartet gute.

Das elektrochemische Potential der Ameisensäurebildung aus Kohlendioxyd und Wassergas nach der Theorie.

Bekanntlich können wir die freie Energie der Reaktion

$$H_2 \text{ (Gas)} + CO_2 \text{ (Gas)} = HCOOH \text{ (gelöst)} \qquad (11)$$

bei Atmosphärendruck der Gase und der Konzentration der ge-

lösten Ameisensäure 1 Mol pro Liter in Volt ausdrücken durch die Gleichung

$$E_{\text{volt}} = -\frac{RT}{2.96494} \cdot \ln K_1. \qquad (12)$$

Wir erhalten so aus den Daten der Spalte 5 unserer Tabelle I nach dieser Gleichung bei 20° den Wert $E = -0{\cdot}12$ Volt und bei 90° den vermutlich erheblich genaueren Wert $E = -0{\cdot}18$ Volt. Dies ist zugleich die elektromotorische Kraft, mit der sich theoretisch in einer Gaskette, welche auf der einen Seite aus einer Wasserstoffgaselektrode und auf der anderen Seite aus einer Kohlendioxyd-Gaselektrode in derselben wässerigen einmolaren Lösung von Ameisensäure bei Atmosphärendruck besteht, Ameisensäure freiwillig bilden würde. Es ist dies zugleich das elektrochemische „Normalpotential" einer wässerigen Lösung, welche 1 Mol HCOOH und 1 Mol $H^{\cdot}$-Ion pro Liter enthält und mit Kohlendioxyd bei 1 Atmosphäre Druck gesättigt ist, gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (in der Zählung der Tabellen von Abegg-Luther), falls die Kohlendioxydelektrode in bezug auf die Reaktion:

$$HCOOH \text{ (gelöst)} \longrightarrow CO_2 \text{ (Gas)} + 2\,H^{\cdot} \qquad (13)$$

umkehrbar ist. Die Wasserstoffelektrode ist also der positive Pol dieser Gaskette. Erwähnt sei, daß E. Baur[11] schon 1910 das Potential der Oxalsäure und das nach ihm benachbarte Potential der Ameisensäure auf $-0{\cdot}1$ Volt geschätzt hat.

Zusammenfassung.

I. Durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf Kohlendioxyd in Gegenwart von flüssigem Wasser und Palladiummohr wurde bei Drucken von 60—117 Atmosphären das Gleichgewicht der Bildung wässeriger Ameisensäurelösungen aus diesen Gasen bei Temperaturen von 20—90° C bestimmt.

II. Aus der so erhaltenen Gleichgewichtskonstante kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Bunsenflammengase (Wassergasreaktion) auch die Gleichgewichtskonstante der Ameisensäurebildung in wässeriger Lösung aus Kohlenoxyd und Wasser berechnet werden. Ein Vergleich mit den direkten Messungen der letzteren von Branch gibt befriedigende Übereinstimmung.

III. Es wurden die Dampfdrucke wässeriger Ameisensäurelösungen bei diesen Temperaturen und den Molarkonzentrationen der Ameisensäure von ungefähr 0·03 bis 0·06 Mol/Liter direkt nach der Methode von Zawidzki be-

[11] Siehe E. Baur, Z. physikal. Chem. *72*, 1910, S. 336; *63*, 1908, S. 708. *111*, 1924, S. 302; siehe auch die interessante Mitteilung von F. Müller, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 173.

stimmt. Mit Hilfe dieser Dampfdrucke konnten auch die Gleichgewichtskonstanten der Ameisensäurebildung aus Kohlendioxyd und Wasserstoffgas bzw. aus Kohlenoxyd und Wasserdampf in der Gasphase berechnet werden.

IV. Ebenso konnten die Dampfdrucke der Ameisensäure über ihren wässerigen Lösungen bestimmter Konzentration in Übereinstimmung mit der Erfahrung aus den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten ihres Kohlenoxyd- und ihres Kohlendioxydzerfalles sowie aus dem Gleichgewicht der Bunsenflammenreaktion in genügender Übereinstimmung mit unseren direkten Dampfdruckmessungen vorausberechnet werden.

V. Das Normalpotential der Bildung von wässeriger Ameisensäure in 1 normaler H-Ionenlösung aus Kohlendioxydgas bei Atmosphärendruck berechnet sich aus der von uns gemessenen chemischen Gleichgewichtskonstante bei 20° ungefähr zu —0·12 Volt und bei 90° zu ungefähr —0·18 Volt.

Nachweis und Isolierung des biochemisch gebildeten Methylglyoxals als Dioxim

Von

Carl Neuberg und Max Scheuer

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie Berlin-Dahlem

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

In dem Gärungsschema[1], das die Vorgänge bei der alkoholischen Zuckerspaltung erläutert und mit gewissen Abänderungen auch für die Erklärung bestimmter bakterieller Vergärungen von Kohlenhydraten gute Dienste leistet, nimmt das Methylglyoxal eine zentrale Stellung ein. Über die Bildung und den Zerfall der übrigen von der Theorie geforderten Zwischenprodukte des Zuckerabbaues sind wir seit längerer Zeit unterrichtet. Der Nachweis von Azetaldehyd, von Glyzerin, in gewissem Umfange auch von Brenztraubensäure ist geführt worden. Wir besitzen Einsicht in die Erscheinungen, die sich bei den verschiedenen Vergärungsformen abspielen[2]. Ferner sind die Teilenzyme (Glykolase, Ketonaldehydmutase, Karboxylase) aufgefunden, welche als Komponenten der komplexen Zymase Kohlenstoffkettensprengung, Oxydoreduktion und terminale Dekarboxylierung zuwege bringen.

Außer chemischen Analogien konnte für die Entstehung des Methylglyoxals nur der gewichtige Umstand ins Feld geführt werden, daß in nahezu allen Zellen ein Enzym zugegen ist, das Methylglyoxal weiter verarbeitet, die Ketonaldehydmutase[3].

Die heiß ersehnte Isolierung des Methylglyoxals selber ist nun vor einem Jahre in einwandfreier Weise geglückt. Zuerst zeigten C. Neuberg und M. Kobel[4], daß bei der Einwirkung von Hefe auf Zucker jener Ketonaldehyd der 3-Kohlenstoffreihe gefaßt werden kann, und ein gleiches war dann möglich bei der glykolytischen, zur Milchsäure führenden Zuckerzersetzung durch das Bakterium Delbrücki[5] wie durch die tierischen Gewebe[6]. Da die glykolysierenden Organe höherer Pflanzen sowie verschiedene andere Mikroorganismen ebenfalls zur Bildung

---

[1] C. Neuberg, Monographie, Jena 1913.

[2] C. Neuberg, Zusammenfassung in C. Oppenheimers Handbuch der Biochemie, II. Auflage, Bd. 2, 1924, S. 442.

[3] C. Neuberg und E. Simon, Zusammenfassung in Oppenheimer-Pincussen, Method. d. Fermente, 1929, S. 1311.

[4] C. Neuberg und M. Kobel, Biochem. Ztschr. *203*, 1928, S. 463; *210*, 1929, S. 466.

[5] C. Neuberg und M. Kobel, Biochem. Ztschr. *207*, 1929, S. 232.

[6] M. Vogt, Klin. Wochenschr. *8*, 1929, S. 793; Biochem. Ztschr. *211*, 1929, S. 17.

des Methylglyoxals befähigt sind, so kann kein Zweifel mehr darüber obwalten, daß Methylglyoxal die lange gesuchte Durchgangsstufe beim biochemischen Abbau der Kohlenhydrate darstellt.

Für den Erfolg maßgebend ist die Wahl des Substrats. Die Reaktion gelingt nicht mit unverändertem Zucker, sondern man muß aus leicht ersichtlichen Gründen von seinem Phosphorsäure-ester ausgehen. Das Prinzip der Isolierung von Methylglyoxal beruht nämlich auf einer Art spektralen Zerlegung der Gesamtzymase. Außer in abbauende Teilenzyme läßt sie sich auf physikalischem Wege in zwei Hauptkomponenten aufteilen, in die hochmolekulare Apozymase und die diffusible sowie beschränkt kochbeständige Kozymase. Es hat sich nun herausgestellt, daß für die Isolierung von Methylglyoxal als Zwischenprodukt eine möglichst kozymasefreie Apozymase verwendet werden muß. Dieser Ergänzungsstoff wirkt normaliter an der Weiterverarbeitung des Methylglyoxals, sei es zu Weingeist und Kohlendioxyd, sei es zu Milchsäure, mit. Zugleich aber erfüllt die Kozymase (oder das Gemisch von Agentien, das wir als Koferment bezeichnen) die weitere wichtige Aufgabe, den Zucker durch Bindung an Phosphorsäure labil zu machen und für den Abbau vorzubereiten. Wenn man also Methylglyoxal ansammeln will, darf man nur ein Fermentsystem verwenden, das frei von Kozymase oder arm daran ist. Da Apozymase ihrerseits Zucker erst nach der Herrichtung, d. h. als bereits phosphoryliertes Kohlenhydrat, angreift, muß man behufs Methylglyoxalanhäufung als Substrat phosphorylierten Zucker, Hexose-di-phosphat, benutzen.

Bisher ist die Isolierung des Methylglyoxals von Neuberg und Kobel in der Weise vorgenommen worden, daß der aus dem Ausgangsmaterial gebildete Ketonaldehyd mit 2, 4-Dinitro-phenyl-hydrazin abgeschieden wurde. Dieses Reagens fällt in der Kälte augenblicklich die Di-karbonylverbindung, jedoch erst nach vielen Stunden den Zucker bzw. Zuckerphosphorsäure-ester. Das Bis-2, 4-Di-nitro-phenyl-hydrazon des Methylglyoxals ist ein leicht umkristallisierbares und sehr charakteristisches Derivat des Ketonaldehyds der 3-Kohlenstoffreihe.

Angesichts der außerordentlichen Bedeutung, die man der Auffindung und dem einwandfreien Nachweise des Methylglyoxals für die Erkenntnis der biochemischen Zuckerumsetzungen beizumessen hat, war es eine nicht gleichgültige Aufgabe, auf einem zweiten Wege die Entstehung des Methylglyoxals sicherzustellen. Neuberg und Kobel haben (l. c.) bereits kurz angegeben, daß für diesen Zweck auch die Isolierung des Ketonaldehyds in Form seines Di-oxims möglich ist.

An einem neuen Beispiele, nämlich der Zuckerspaltung durch das Bakterium lactis aerogenes, haben wir die Di-oxim-methode geprüft und bewährt gefunden. An

anderer Stelle wird über die Bilanz der Zuckerspaltung durch jenen, den Milchsäurebakterien nahestehenden Erreger berichtet und zugleich beschrieben werden, daß auch in diesem Falle die Methode zum Ziele führt, die sich auf Heranziehung des erwähnten dinitrierten Phenylhydrazins stützt.

Im folgenden sei die Isolierung des Methylglyoxals als Di-oxim aus solchen Gäransätzen geschildert.

Das Bakterium lactis aerogenes wurde auf Fleischextraktbouillon bzw. auf Fleischextraktagar plus Bierwürze gezüchtet, in bekannter Weise unter Wahrung der Sterilität abgeschwemmt, abzentrifugiert sowie mit physiologischer Kochsalzlösung und dann mit Wasser bis zur Zuckerfreiheit gewaschen. Die geerntete Bakterienmasse, deren Trockengewicht 15 *g* ausmachte, wurde mit 250 cm^3 reinem Azeton 15 Minuten in der Reibschale verrieben, abgesaugt, von neuem mit 300 cm^3 wasserfreiem Azeton 10 Minuten lang durchgearbeitet, abgenutscht und nunmehr wiederum in einer Reibschale mit 200 cm^3 über Natrium entwässerten Äthers verrührt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther erhält man ein staubfeines, hellgraues Pulver. In diesem so zubereiteten Bakterienmaterial ist die Kozymase, sofern solche in extrahierbarer Form überhaupt in der Mikrobe vorhanden ist und die gewöhnlichen Eigenschaften besitzt, hinreichend geschwächt; das Material verhält sich jedenfalls in bezug auf die Methylglyoxalbildung aus Hexose-di-phosphat wie ein Apozymasepräparat, wenn man nicht zuviel des Bakterienpulvers anwendet. Gute Resultate erzielt man folgendermaßen:

1000 cm^3 2·91%ige Magnesium-hexose-di-phosphatlösung wurden mit 10 *g* der Azeton-Trocken-Bakterien sowie mit 10 cm^3 Toluol 48 Stunden im Brutschrank bei 37° unter häufigem Umschütteln digeriert. Nach dieser Zeit wurde das Gemisch zentrifugiert, 660 cm^3 klares Zentrifugat wurden ohne weiteres, d. h. ohne vorhergehende Enteiweißung, mit 5 *g* festem neutralem Hydroxylamin-sulfat versetzt und einen Tag im Thermostaten belassen. Es folgt Bindung des Ketonaldehyds an das Hydroxylamin, von dem vielleicht auch ein Teil von dem nebenher vorhandenen Zucker mit in Beschlag belegt wird. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit Natriumsulfat gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert.

Die Hauptmenge der Di-oxims findet sich bereits in den ersten beiden Auszügen vor, die über frisch geglühtem Glaubersalz zu trocknen sind, unter gleichzeitiger Zugabe von Kalziumkarbonat, das Entsäuerung veranlaßt, ohne daß es zur Bildung von Kalziumsalz des Di-oxims kommt.

Der erste Auszug wurde am Bi-rektifikator vom Lösungsmittel befreit, worauf der abgetriebene Äther übrigens für die späteren Ausschüttelungen gebraucht wurde.

Da zur Beseitigung von Emulsionen bei der Ausätherung etwas Äthylalkohol zugesetzt gewesen war, hinterblieb das Me-

thylglyoxal-di-oxim zunächst in einer alkoholischen Lösung. Verdunstete man diese im Exsikkator über Phosphorpentoxyd, so erstarrte der Rückstand bald zu einem hellgelb gefärbten Kristallbrei, der im wesentlichen aus der erwarteten Verbindung bestand.

Die so gewonnene feste Substanz wurde aus möglich wenig heißem Wasser unter Zugabe von Knochenkohle umkristallisiert, wobei sich das Di-oxim rein weiß abschied und bereits den richtigen Schmelzpunkt 157° (unkorr.) aufwies.

Für die Analyse wurde die Substanz noch einmal in gleicher Weise umkristallisiert.

4·235 *mg* Substanz gaben 5·500 *mg* CO_2 und 2·280 *mg* H_2O
2·310 *mg* „ „ 0·547 *cm*³ N_2 (757 *mm*, 24°, 50% KOH).
$C_3H_6O_2N_2$. Ber. C 35·29, H 5·92, N 27·44%.
(102). Gef. C 35·42, H 6·00, N 27·60%.

Die Rohausbeute an Methylglyoxal-di-oxim belief sich, unter Hinzurechnung auch des Ertrages von den späteren Extraktionen, auf 0·87 *g*. Durch einmalige Umkristallisation wurden daraus 0·53 *g* analysenreine Substanz gewonnen. Wie aus den Arbeiten von Neuberg und Kobel hervorgeht und auch für die Umsetzung mit Enzym von B. lactis aerogenes in der oben angekündigten späteren Mitteilung über die Bilanz näher dargelegt werden soll, wird das Ausgangsmaterial nur unvollkommen dephosphoryliert. Lediglich die dabei primär in Freiheit gesetzte und abgebaute Menge Kohlenhydrat kommt als Muttersubstanz des Methylglyoxals in Betracht.

Es zeigt sich damit, daß auch die Di-oxim-methode annehmbare Resultate liefert.

Hinzuzufügen ist folgendes: Beim Umkristallisieren des rohen Di-oxims fällt die reine Verbindung nicht vollständig aus; ihren in Lösung gebliebenen Anteil kann man sehr weitgehend in Gehalt des inner-komplexen Nickelsalzes abscheiden. Diesem kommt die Formel $Ni(C_3H_5O_2N_2)_2$ zu[7], und die Analysen haben ergeben, daß in ihm analysenreine Substanz vorlag.

0·1160 *g* Substanz lieferten 0·0334 *g* NiO.
$NiC_6H_{10}O_4N_4$. Ber. 22·52% Ni.
(260, 7). Gef. 22·62% Ni.

Dabei ist zu bemerken, daß die Fällung des aus dem Gäransatz gewonnenen Methylglyoxal-di-oxims durch Nickelazetat (*m*-NiSo + 3 *m*-Na-azetat) in ganz typischer Weise erfolgt.

Zunächst entsteht ein rot-violetter Niederschlag, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelb-rot wird, infolge des Überganges der Substanz in eine stabilere isomere Modifikation.

Somit haben wir auf eine neue Weise und auf einem von dem bisherigen Vorgehen abweichen-

[7] L. Tschugajew, Chem. Centr. 1911, I, S. 871; G. Ponzio, Chem. Centr. 1922, I, S. 256.

den Wege den Beweis erbracht, daß bei der Spaltung des Zuckers durch das Bakterium lactis aerogenes Methylglyoxal in reichlicher Menge gebildet wird. Dieser Ketonaldehyd wird nicht durch ein Abfangmittel fixiert, sondern lediglich durch Ausschaltung eines Ergänzungsstoffes für die komplexe Zymase, des Kofermentes, vor der weiteren Umwandlung bewahrt. Von diesem Methylglyoxal leiten sich bei Benutzung unvorbehandelter Erreger die bekannten Zuckerspaltungsprodukte Milchsäure, Essigsäure und Äthylalkohol ab, die in der Norm durch den Bazillus erzeugt werden.

Über das System N_2O_5—HNO_3

Von

Ernst Berl und H. H. Saenger

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Mit 15 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Salpetersäureanhydrid N_2O_5 ist verhältnismäßig leicht zugänglich, entweder indem N_2O_4 durch Ozon gemäß: $N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$ oxydiert wird (Helbig, Atti R. Acad. dei Lincei Roma *12*, I, S. 210) oder dadurch daß man höchstkonzentrierte Salpetersäure, welche durch die moderne Hochkonzentration verdünnter Salpetersäure fast 100%ig anfällt (vgl. u. a. Berl und Samtleben, Z. ang. Chem. *35*, 1922, S 201), mit Phosphorsäureanhydrid nach Berthelot entwässert und das gebildete N_2O_5 bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (30—35°) überdestilliert und in einer kalten Vorlage verdichtet.

Es scheint, als ob durch die elektrischen Entladungen mit außerordentlich hohen Frequenzen die Herstellung des Ozons billiger gestaltet werden könnte, als es bislang der Fall war. Die moderne Erzeugung von Phosphor in Großöfen ermöglicht, Phosphorsäureanhydrid zu billigeren Preisen als ehedem herzustellen. Es ist daher zu erwarten, daß auch N_2O_5 wesentlich billiger erzeugt werden kann, als es bislang der Fall gewesen ist.

Es war nun von Interesse, die Eigenschaften von Lösungen von N_2O_5 in 100%iger Salpetersäure genauer zu studieren, da voraussichtlich mit derartigen überkonzentrierten Salpetersäuren chemische Wirkungen erzielt werden können, welche bisher nicht erzielt worden sind. Überdies würden unter Umständen derartige Systeme ein Interesse besitzen, weil ihre Transportkosten durch Vermeidung des Transportes von Wasser geringer gehalten werden können.

In der Literatur fanden wir keine eingehenderen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Systems N_2O_5—HNO_3. In dem „Lehrbuch der anorganischen Chemie" von K. A. Hofmann, 1924, S. 114, findet sich die Bemerkung, daß N_2O_5 mit konzentriertester Salpetersäure „eine kristallisierbare Verbindung $2\,NO_3H + N_2O_5$" liefere.

A. Darstellung der Ausgangsstoffe.

Die 100%ige Salpetersäure wurde gewonnen, indem durch rote, rauchende Salpetersäure der Firma Merck bei 40° bis zum

Farbloswerden Luft hindurchgeleitet wurde. Diese farblose, ca. 96%ige Säure, gemischt im Verhältnis 1 : 3 mit konzentrierter reiner Schwefelsäure wurde der Vakuumdestillation in der von Berl und Samtleben (Z. ang. Chem. *35*, 1922, S. 201) beschriebenen Weise unterworfen. Es konnten so 60—70% der Ausgangssäure als 100%ige HNO_3 gewonnen werden. Die Säure wurde bei —20° aufbewahrt.

Das N_2O_5 wurde nach Berthelot in der Arbeitsvorschrift von Ruß und Pokorny[1] dargestellt, in dem durch Vermischen der durch Luftdurchleiten entnitrosierten, ca. 96%igen Salpetersäure mit P_2O_5 Stickstoffpentoxyd gebildet und dies dann im Ozonstrom in eine mit fester Kohlensäure gekühlte Vorlage bei 33—35° übersublimiert wurde. Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff passierte einen Strömungsmesser, drei Waschflaschen mit KOH, $KMnO_4$ und H_2SO_6, drei hintereinander geschaltete Siemenssche Ozonröhren (Spannung 8000 Volt), den Entwicklungskolben, ein Rohr mit P_2O_5, das U-förmig ausgebildete Auffanggefäß — dessen einer Schenkel einen Durchmesser von 33 *mm*, der andere einen von 8 *mm* hatte — wieder ein Rohr mit P_2O_5 und dann ein erhitztes, schwer schmelzbares Rohr; letztere Vorrichtung diente zur Zersetzung des überschüssigen Ozons in Sauerstoff. Es wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 10 *l* O_2-Stunde gearbeitet, da hierbei die Ausbildung der Kristalle und auch die Stromausbeute der Ozonlage am günstigsten sind. Da die radial nach innen wachsenden Kristalle des Stickstoffpentoxyds sehr fest an der Glaswand haften, ist es notwendig, sie von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab loszustoßen, um am Schluß der Herstellung sie leicht und ohne zu lange Berührung mit der Außenluft ausbringen zu können. Ist die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes größer als 15 *l* pro Stunde, so bilden sich die N_2O_5-Kristalle nicht mehr in langen Nadeln, sondern in Knollen aus, die so fest an der Glaswand haften, daß sie kaum noch durch einen Glasstab losgestoßen werden können. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurde später noch einmal oder zweimal P_2O_5 zu der — natürlich vorher durch Eis-Kochsalz-Kältemischung abgekühlten — zähen Masse im Entwicklungskolben unter Umrühren zugegeben, z. B. bei der Anwendung von 200 *g* Salpetersäure, wenn ca. 20 *g* N_2O_5 übergegangen waren; mehr als 40 bis 50 *g* ließen sich jedoch nicht gewinnen, man müßte denn die Sublimation im Ozonstrom mehrere Tage fortsetzen. Das frisch dargestellte N_2O_5 wurde nur dann mit der 100%igen HNO_3 zusammengebracht, wenn es vollkommen farblos war, andernfalls wurde es durch Sublimation im Ozonstrom gereinigt.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für freies N_2O_5, welche über HNO_3 hinausgehen, enthalten.

---

[1] Monatsh. Chem. *34*, 1913, S. 1051, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *122*, 1913, S. 1051.

Tabelle 1.

Gefunden d. Titration Proz. N_2O_5	Enthält Proz.		Gefunden d. Titration Proz. N_2O_5	Enthält Proz.		Gefunden d. Titration Proz. N_2O_5	Enthält Proz.	
	HNO_3	N_2O_5		HNO_3	N_2O_5		HNO_3	N_2O_5
85·71	100	—	90·71	65	35	95·71	30	70
86·42	95	5	91·42	60	40	96·43	25	75
87·13	90	10	92·14	55	45	97·14	20	80
87·85	85	15	92·85	50	50	97·86	15	85
88·56	80	20	93·57	45	55	98·57	10	90
89·28	75	25	94·28	40	60	99·29	5	95
89·99	70	30	95·00	35	65	100·00	0	100

B. Herstellung der Lösungen von N_2O_5 in Salpetersäure.

Unter möglichster Vermeidung des Zutrittes von Luftfeuchtigkeit wurde das N_2O_5 in kleineren Mengen allmählich zu der auf ca. —20° abgekühlten 100%igen HNO_3 gegeben und durch Schütteln bei verschlossener Flasche für Lösung gesorgt. Die Lösung geht im Anfang verhältnismäßig schnell vor sich; es tritt kaum eine Gelbfärbung ein. Erst bei Gehalten oberhalb 88% Gesamt-N_2O_5 macht sich die Gelbfärbung durch den Zerfall von N_2O_5 zu N_2O_4 bemerkbar, verstärkt sich oberhalb 89% Gesamt-N_2O_5 und wird beträchtlich bei 90% Gesamt-N_2O_5. Oberhalb 90% N_2O_5 (30% freiem N_2O_5) tritt keine Lösung mehr ein, auch bei langem Schütteln des Bodenkörpers mit der Lösung nicht; die Lösung ist also bei 90% Gesamt-N_2O_5 (30% freiem N_2O_5) mit diesem gesättigt. Die Löslichkeit der Kristalle erfolgt um so rascher, je kleiner sie sind. Die Gelbfärbung erreicht bei den konzentriertesten Lösungen wohl eine tief weingelbe Tönung, doch ist sie bei 89·98% Gesamt-N_2O_5 nur durch 0·09% und bei 90·10% Gesamt-N_2O_5 durch 0·33% N_2O_4 bedingt. Hebt man diese Lösungen bei Zimmertemperatur auf, so nimmt mit steigendem Alter der Lösung die Gelbfärbung bzw. der Nitrosegehalt zu. Will man die Lösung des N_2O_5 in HNO_3 dadurch herbeiführen, daß man die abgekühlte HNO_3 zu den N_2O_5-Kristallen gibt, so entstehen Lösungen, die einen wesentlich höheren Gehalt an Zersetzungsprodukten enthalten; dies liegt wohl daran, daß die Lösung exotherm verläuft und infolge lokaler Erwärmungen, die besonders stark bei den Kristallen auftreten, welche fest an der Wandung haften, eine stärkere Zersetzung eintritt als bei dem anderen Mischungsverfahren. Für diese Erklärung sprechen auch die bei dieser Art der Auflösung aufsteigenden vielen kleinen Gasbläschen, herrührend von dem bei der Zersetzung von N_2O_5 zu N_2O_4 gebildeten Sauerstoff.

Die Lösungen wurden zwecks Vermeidung von Zersetzung bei Eis-Kochsalz-Kühlung (durchschnittlich —15°) aufgehoben und nur die für die jeweilige Untersuchung zu entnehmende

Menge kurz vor der Ausführung des Versuches auf die nötige Temperatur gebracht. Während die Lösungen unterhalb 88·9% Gesamt-N_2O_5 bei Zimmertemperatur sich noch nicht allzu schnell veränderten, zeigten die über 88·9% Gesamt-N_2O_5 meistens schon bei 15° eine Entwicklung von Bläschen (Sauerstoff), die mit steigender Konzentration zunahm.

Die so bereiteten Lösungen wurden folgenden Untersuchungen unterworfen:

C. Eigenschaften der Lösungen.

1. Ermittlung der chemischen Zusammensetzung.

Der Gehalt an HNO_3 bzw. N_2O_5 wurde festgestellt, indem 2—3 *g* der Säure, abgewogen in einer Säurepipette nach Berl (Chem. Ztg. *34*, 1910, S. 428) nach Verdünnung mit kaltem Wasser in einem mit Glasstöpsel versehenen Erlenmeyer-Kolben mit *n*/1 NaOH unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert wurden. Der Gehalt an N_2O_4 wurde nach Volhard (Raschig, Z. ang. Chem. *18*, 1905, S. 1286) an 10—15 *g* Säure durch Zugabe der wässerigen Auflösung zu *n*/10 $KMnO_4$-Lösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Permanganates nach Zugabe von Jodkalium mit *n*/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung ermittelt.

2. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht wurde in einem enghalsigen, mit Marke und Glasstöpsel versehenen Flaschenpyknometer mit 10 cm^3 bei 15·0° bestimmt. Das Pyknometer war mit destilliertem Wasser geeicht.

Tabelle 2.

$d\frac{15\cdot0^0}{4^0}$	% N_2O_5	% N_2O_4
1·530	85·98	—
1·553	87·05	—
1·571	87·60	—
1·572	87·64	0·003
1·582	87·93	—
1·588	88·04	0·02
1·593	88·17	0·03
1·595	88·22	0·03
1·605	88·44	0·02
1·612	88·65	0·01
1·630	89·24	0·03
1·643	89·98	0·09
1·645	90·10	0 33

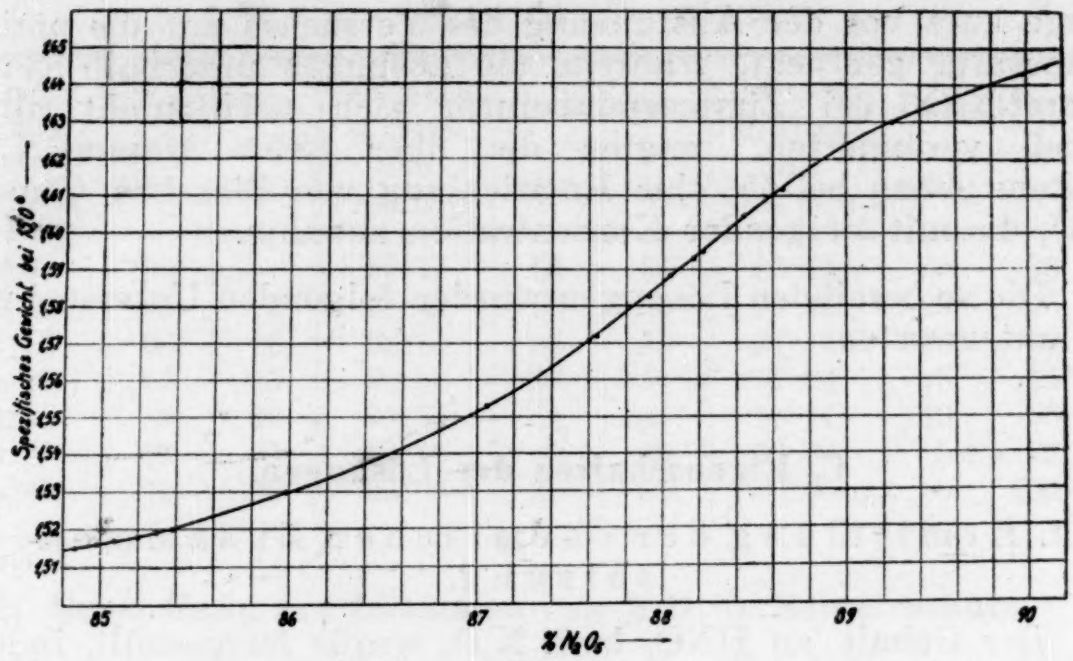


Fig. 1.

Bei der graphischen Darstellung sind die spezifischen Gewichte der Säuren mit 85—85·71% Gesamt-N_2O_5 der Arbeit von Lunge und Rey (Z. ang. Chem. *4*, 1891, S. 165) entnommen. Wie Fig. 1 zeigt, nimmt das spezifische Gewicht der Säuren mit wachsendem Gehalt an N_2O_5 zu. Die Kurve zeigt einen Wendepunkt in der Gegend von 88·9% N_2O_5.

Das spezifische Gewicht der N_2O_5-Kristalle wurde ebenfalls ermittelt. Die Bestimmung geschah nach der Verdrängungsmethode. Da N_2O_5 mehr oder minder stark mit fast allen bei niedriger Temperatur noch flüssigen Stoffen reagiert bzw. sich in ihnen löst, wurde als Verdrängungsflüssigkeit eine gesättigte Auflösung von N_2O_5 in HNO_3 benutzt, deren spezifisches Gewicht vorher und nachher ermittelt wurde, um für die Konstanz der Sättigung eine Gewähr zu haben. Das hiefür benötigte Pyknometer von 20 cm^3 Rauminhalt hatte die Form des im Handbuch von Ostwald-Luther, 1925, Fig. 121, abgebildeten Gefäßes. In das trockene, mit fester Kohlensäure gekühlte Pyknometer wurden die N_2O_5-Kristalle (7—9 *g*) schnell hineingegeben, auf *mg* genau gewogen, wobei das sich mit H_2O beschlagende Pyknometer mehrmals abgewischt wurde. Hierauf wurde die gesättigte, auf —20° abgekühlte Säure zugegeben, durch Rühren mit einem dünnen Glasstäbchen die Luft entfernt und nach Aufsetzen des Verschlusses schnell gewogen, wobei wieder für Entfernung der Wasserhaut Sorge getragen wurde. Nach beendeter Wägung ist die Temperatur auf —5° bis höchstens 0° gestiegen. Es wurden fünf verschiedene Bestimmungen ausgeführt, deren Mittel den Wert 2·05 ergaben.

3. Elektrische Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach Kohlrausch (Z. phys. Chem. 2, 1888, S. 561) mit Wheatstonescher Brücke

und Wechselstrom bestimmt. Das Widerstandsgefäß hatte die Form einer U-Röhre; die kreisrunden Platinelektroden von 1 *cm* Durchmesser waren in den Glasschliffen eingeschmolzen, mit denen das U-Rohr verschlossen wurde; an den Glasschliffen angebrachte Marken sorgten für die unveränderliche gegenseitige Lage der Elektroden. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit *n*/1 KCl bestimmt. Die Messungen wurden bei 18·0° vorgenommen. Wie die Werte der Tabelle 3 und der Fig. 2 zeigen, steigt die elektrische Leitfähigkeit bei 100%iger $HNO_3 = 85{\cdot}71\%$ N_2O_5 zunächst an, erreicht ein Maximum, um dann wieder zu fallen. Das Maximum liegt bei 88·88% N_2O_5. Dies entspricht einer Zusammensetzung gemäß: $N_2O_5 . 6\,HNO_3$.

Tabelle 3.

$\varkappa \cdot 10^{-4}$	% N_2O_5	% N_2O_4	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	% N_2O_5	% N_2O_4
599	85·98	—	1483	88·44	0·02
673	86·14	—	1491	88·61	0·03
1100	86·89	—	1475	89·19	0·03
1254	87·19	$<0{\cdot}01$	1470	89·24	0·03
1376	87·48	$<0{\cdot}01$	1376	89·67	0·02
1400	87·60	$<0{\cdot}01$	1333	89·98	0·09
1460	88·06	0·03	1326	90·10	0·33

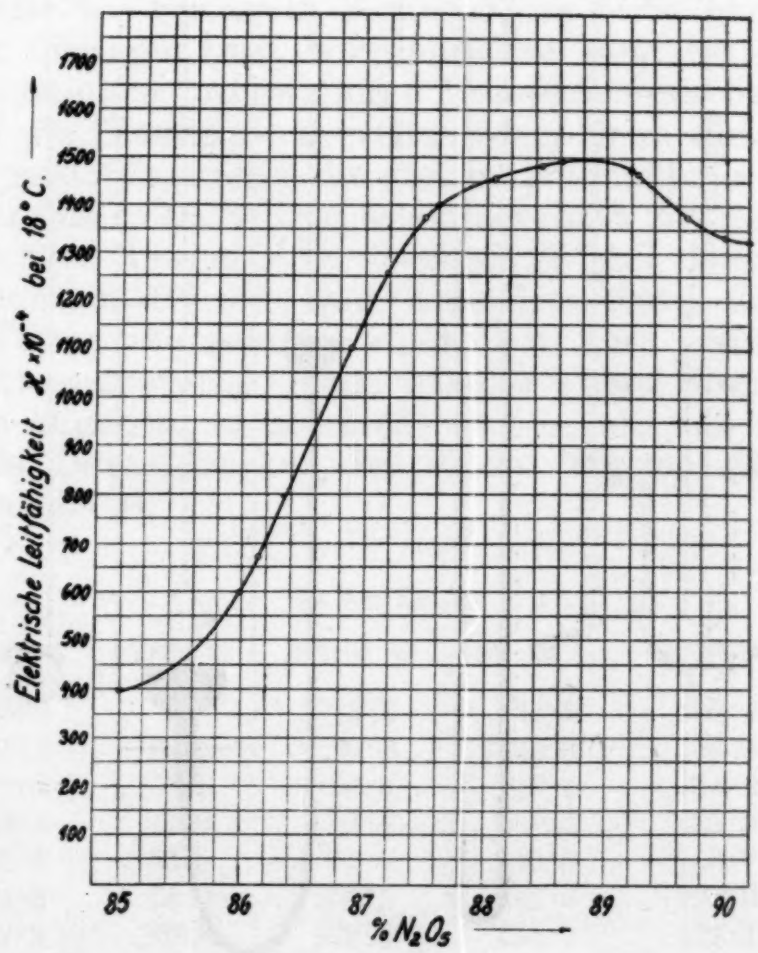


Fig. 2.

Die Werte unter 85·7% N_2O_5 sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnommen.

4. Dampfdruck.

Für die Bestimmung des Dampfdruckes erwies sich die Glasfedermanometer-Methode als am geeignetsten. Wir arbeiteten mit einem Glasmanometer nach Scheffer und Treub (Z. phys. Chem. *81*, 1913, S. 308), das uns in liebenswürdiger Weise vom Werk Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir auch an dieser Stelle danken. Wie Scheffer und Treub arbeiteten auch wir nach der Auskompensierungsmethode. Die Bewegungen der Nadel des Glasfedermanometers wurden mit einem Ablesemikroskop verfolgt, wobei eine Genauigkeit von 0·2—0·1 *mm* Hg-Säule erzielt wurde. Zur Druckablesung diente eine in *mm* eingeteilte Spiegelglasskala. Zur besseren Regulierung der Luftzuführung während der Bestimmung war die kleine Glaskugel *v* als Vorvolumen angebracht (s. Fig. 3). Die Feineinstellung des Druckes geschah in der üblichen Weise durch Veränderung des Volumens mit der in Fig. 3 auf der rechten Seite dargestellten Vorrichtung. Die mit den Säuredämpfen in Berührung kommenden Schliffe waren nur im unteren Drittel

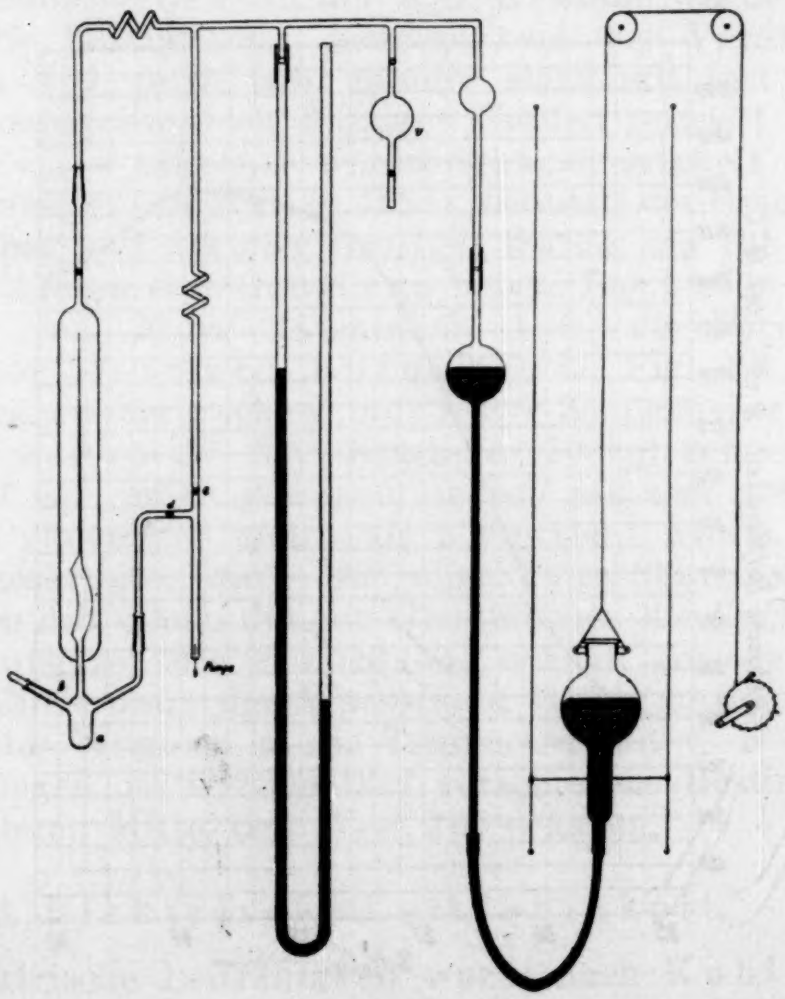


Fig. 3.

mit Ramsayfett eingeschmiert, das mittlere Drittel war mit konzentrierter Phosphorsäure befeuchtet, das obere Drittel war trocken. Diese Art der Abdichtung genügte stets. Eine Reaktion zwischen Säuredämpfen und Dichtungsmaterial konnte nicht stattfinden, wodurch die die wirklichen Verhältnisse verschleiernden Nebenreaktionen ausgeschlossen waren. Die Säure wurde in gekühltem Zustande (— 20°) durch einen kleinen, langen Trichter durch *b* in *a* eingegeben, *b* verschlossen und bei geöffnetem Hahn *d* mit flüssiger Luft ausgefroren und dann die Apparatur bei geöffneten Hähnen *d* und *e* mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert. War genügend evakuiert, so wurde auf die Dichtigkeit der Apparatur bei geschlossenen Hähnen *d* und *e* geprüft und dann die Substanz durch schmelzendes Eis bei 0·0° aufgeschmolzen. Waren Luftblasen in der Lösung, so wurde nochmals ausgefroren und wieder evakuiert. Hierauf wurde die Dampfdruckbestimmung vorgenommen. Das Dampfdruckgefäß tauchte in einen Thermostaten. Die Dampfdrucke wurden von 0·0—40·0° in Intervallen von 5·0° bestimmt. Bei den Säuren mit mehr als 89·9% Gesamt-N_2O_5 scheint eine Volumenvergrößerung beim Ausfrieren stattzufinden, da beim Ausfrieren dieser Säuren zweimal das Gefäß *a* zersprang. Daher wurde die Säure vorher mit Alkohol-Kohlensäureschnee-Kältemischung auf ungefähr — 40° bis — 50° abgekühlt — diese Säuren lassen sich sehr gut unterkühlen — und dann erst bei geringem Bewegen der Flüssigkeit das Ausfrieren mit flüssiger Luft vorgenommen. Die bei den Dampfdruckbestimmungen angewandten Temperaturen hatten keinen Einfluß auf die Elastizität der Glasfeder, denn diese zeigte am Ende eines jeden Versuches die gleiche Nullstellung wie am Anfang. Da bei fast allen Säuren schon oberhalb 25° (bei denen mit weniger als 87% Gesamt-N_2O_5 oberhalb 30°, bei denen mit mehr als 89% schon bei 20°) eine merkliche Zersetzung stattfindet, ist für diese Temperaturgebiete eigentlich eine genaue Druckangabe nicht angebracht. Wenn wir für einige Säuren dennoch diese Werte angeben, so geschieht es nur, um von der Größenordnung des Dampfdruckes bei diesen Werten Kenntnis zu geben (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Gesamt-N_2O_5	85·93 %	87·64 %	88·81 %	89·24 %	89·67 %	90·10 %
0·0	15·3	—	18·5	22·9	34·8	50·0
5·0	21·7	24·2	26·2	34·3	49·8	72·0
10·0	28·4	31·8	36·8	47·4	71·0	103·8
15 0	38·3	41·4	51·8	67·2	102·0	157·0
20·0	51·2	55·5	73·0	96·0	156·7	241·0
25·0	64·3	75·0	103·0	142·0	226·0	323·0
30·0	77·3	99·8	178·4	213·7	422·7	464·0
35·0	95·5	138·0	265·8	—	—	692·0
40·0	120·1	197·0	—	—	—	—

Tabelle 5.

Dampfdruck bei 0·0°.

p_{mm}	% N_2O_5	% N_2O_4
15·3	85·93	0·01
17·1	87·44	0·01
17·9	88·22	0·01
18·1	88·61	0·01
18·5	88·81	0·01
22·9	89·24	0·03
42·6	89·98	0·09
50·0	90·10	0·33

Tabelle 6.

Dampfdruck bei 5·0°.

p_{mm}	% N_2O_5	% N_2O_4
21·7	85·93	< 0·01
24·2	88·22	0·01
26·2	88·61	0·01
34·3	89·19	0·03
49·8	89·67	0·02
72·0	90·10	0·33

Tabelle 7.

Dampfdruck bei 10·0°.

p_{mm}	% N_2O_5	% N_2O_4
28·4	85·93	< 0·01
29·2	87·44	0·01
31·8	88·22	0·01
33·5	88·44	0·02
36·8	88·65	0·02
71·0	89·67	0·02
87·3	89·98	0·09
103·8	90·10	0·33

Tabelle 8.

Dampfdruck bei 15·0°.

p_{mm}	% N_2O_5	% N_2O_4
38·3	85·93	< 0·01
39·3	86·89	0·01
41·4	87·64	< 0·01
45·1	88·22	0·02
47·2	88·44	0·01
51·8	88·81	0·03
67·2	89·24	0·03
102·0	89·67	0·02
157·0	90·10	0·33

Tabelle 9.

Dampfdruck bei 20·0°.

p_{mm}	% N_2O_5	% N_2O_4
51·2	85·93	< 0·01
55·5	87·05	< 0·01
64·4	88·22	0·01
73·0	88·81	0·01
96·0	89·24	0·03
156·7	89·67	0·02
241·0	90·10	0·33

Tabelle 10.

Dampfdruck bei 25·0°.

p_{mm}	% N_2O_5	% N_2O_4
64·3	85·93	< 0·01
71·0	87·05	0·01
75·0	87·64	0·01
79·8	88·22	0·01
103·0	88·81	0·01
142·0	89·24	0·03
226·0	89·67	0·02
323·0	90·10	0·33

Die graphische Darstellung der Dampfdrucke als Funktion des Prozentgehaltes an N_2O_5 bei den Temperaturen 0·0°, 5·0°, 10·0°, 15·0°, 20·0° und 25·0° zeigt, daß bei 88·9% Gesamt-N_2O_5 die Zunahme des Dampfdruckes eine wesentliche Steigerung erfährt, die dann bei ca. 90% Gesamt-N_2O_5 sich stark jener des reinen N_2O_5 nähert (s. hiezu Daniels und Bright, Journ. Amer. Chem. Soc. *42*, 1920, S. 1131).

Der Dampfdruck von 100%iger Salpetersäure wurde von uns erneut bestimmt, da die von Sprösser und Taylor (Journ. Amer. Chem. Soc. *43*, 1921, S. 1872) nach der dynamischen Methode gefundenen Werte uns nach den von uns für das System N_2O_5—HNO_3 gefundenen Dampfdruckwerten als zu

niedrig erschienen. Tatsächlich fanden wir auch andere Werte als jene Forscher, die wir hier folgen lassen.

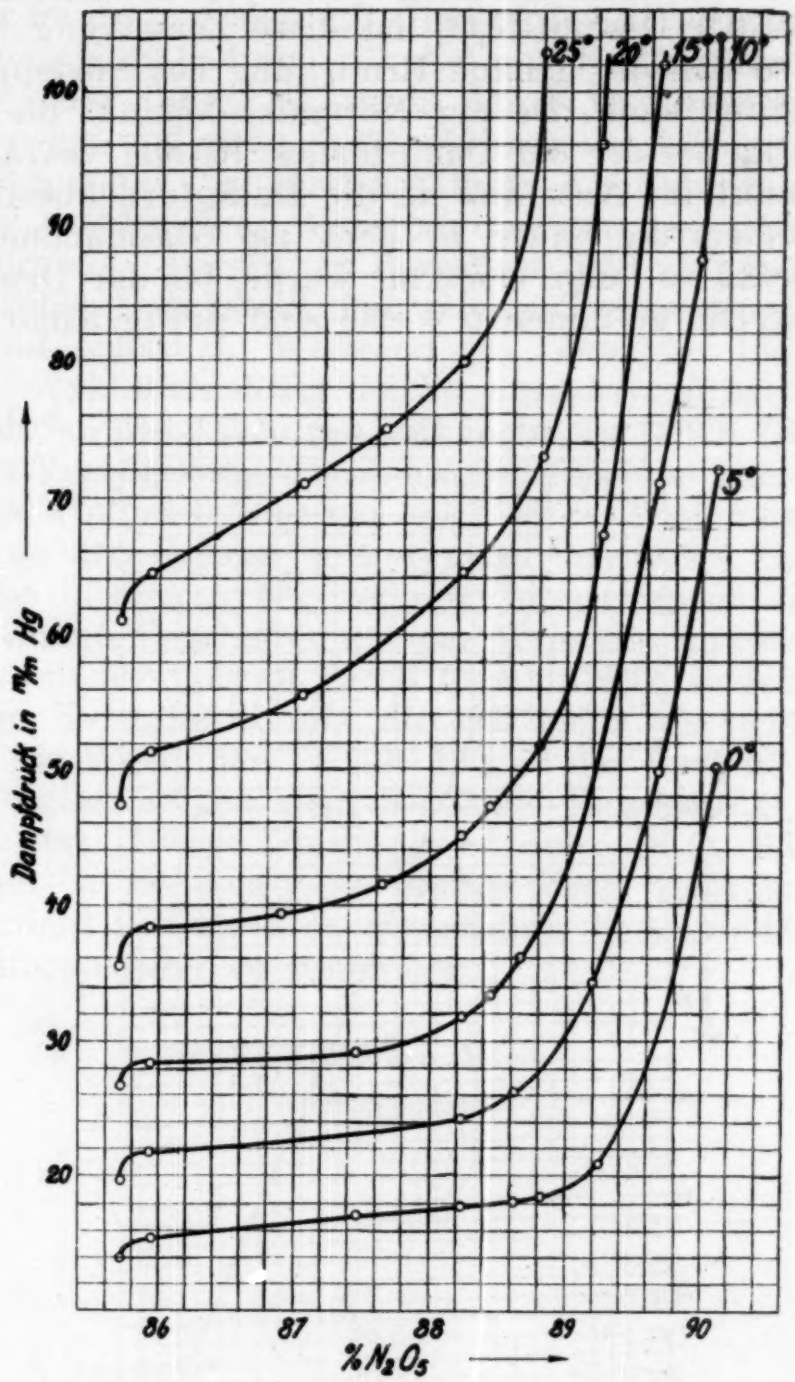


Fig. 4.

Tabelle 11.

Dampfdruck von 100 %iger HNO_3.

Temperatur	Unsere Werte p_{mm}	Werte von Sprösser & Taylor p_{mm}
0·0°	14·0	11
5·0°	19·6	15
10·0°	26·5	22
15·0°	35·5	30
20·0°	47·3	42
25·0°	61·0	57
30·0°	77·4	77

5. Siedepunkt.

Bekanntlich zersetzt sich 100%ige Salpetersäure schon oberhalb 40° merklich unter Bildung von N_2O_4. Bei den Säuren mit mehr als 85·70% Gesamt-N_2O_5 ist diese Zersetzung noch ausgeprägter, so daß die genaue Ermittlung des Siedepunktes auf Schwierigkeiten stößt. Da der Normalsiedepunkt die Temperatur darstellt, bei der der Dampfdruck 760 *mm* beträgt, wurde der Siedepunkt im Anschluß an die Dampfdruckbestimmungen ermittelt, indem die Säure in dem am Glasmanometer angebrachten Gefäß so lange erwärmt wurde, bis der Druck 760 *mm* erreicht war. Die gefundenen Werte sind in Fig. 5 und Tabelle 12 dargestellt.

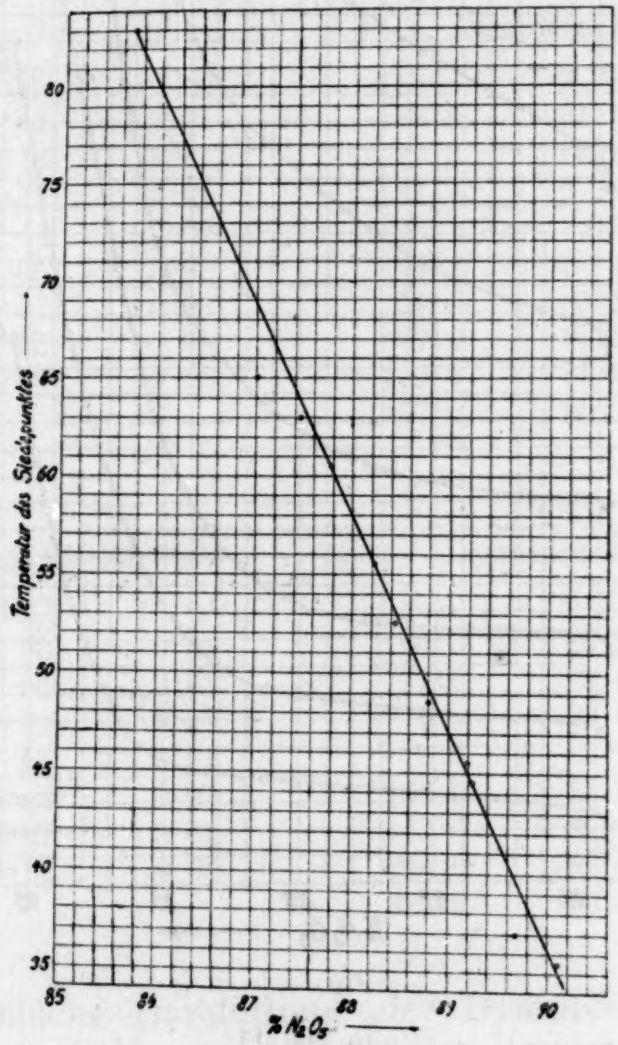


Fig. 5.

Tabelle 12.
Siedepunkte.

Siede-temperatur	% N_2O_5	% N_2O_4	Siede-temperatur	% N_2O_5	% N_2O_4
65°	87·05	< 0·01	48·5°	88·81	0·01
63°	87·44	< 0·01	45·5°	89·19	0·03
60·5°	87·77	0·01	44·5°	89·24	0·03
55·5°	88·22	0·03	37·5°	89·67	0·02
52·5°	88·44	0·02	35·5°	90·10	0·33

6. Gefrierpunkt.

Der Gefrierpunkt der Lösungen wurde festgestellt, indem ca. 10 *g* der Säure in einem mit Glasstopfen versehenen Reagenzglas in einem Kältebad von Alkohol und Kohlensäureschnee auf etwa — 40° oder tiefer, je nach der N_2O_5-Konzentration, abgekühlt wurden und dann durch Rühren der Lösung mit einem Pentanthermometer für gleichmäßige Abkühlung und durch Reiben für rechtzeitiges Auskristallisieren gesorgt wurde. Es wurde abermals, sowohl an derselben wie an zwei oder drei anderen Proben festgestellt, bei welcher Temperatur die Lösung gefriert und schmilzt. Während die Lösungen bis 88·9% Gesamt-N_2O_5 verhältnismäßig leicht auszukristallisieren waren, machte sich bei den Lösungen mit mehr als 88·9% Gesamt-N_2O_5 eine starke Verzögerung des Auskristallisierens bemerkbar, die bequem eine Unterkühlung um — 30° bis — 40° ermöglichte. Im Gegensatz zu den Säuren mit weniger als 88·9% Gesamt-N_2O_5 waren diese Lösungen bei tieferen Temperaturen sehr viskos. Auch die äußere Beschaffenheit der Kristalle unterschied sich: die Säuren mit weniger als 88·9% Gesamt-N_2O_5 schieden wesentlich gröbere Kristalle ab als die mit mehr als 88·9% Gesamt-N_2O_5. Wie die Werte der Tabelle 13 und der Verlauf der Kurve in Fig. 6 deutlich zeigen, liegt bei 88·9% Gesamt-N_2O_5 ein Minimum vor, das einer Zusammensetzung: $N_2O_5 . 6\,HNO_3$ entspricht. Den Gefrierpunkt des Stoffes dieser Zusammensetzung haben wir nicht bestimmt, doch gestatten die gefundenen Werte hier die Interpolation vorzunehmen.

Tabelle 13.

Gefrierpunkte.

	% N_2O_5	% N_2O_4
— 43°	86·89	< 0·01
— 46°	87·44	< 0·01
— 48°	87·64	< 0·01
— 53·5°	88·06	0·03
— 54·5°	88·17	0·03
— 57°	88·44	0·02
— 61°	88·60	0·03
— 62°	88·65	0·03
— 69°	89·03	0·03
— 68°	89·08	0·03
— 56°	89·51	0·02
— 45°	89·98	0·09
— 42°	90·10	0·33

7. Spezifische Wärme.

Für die Bestimmungen der spezifischen Wärme wie auch der Lösungswärme wurde ein einfaches Kalorimeter verwandt,

das aus einem stabilen Glasgefäß ($d = 14\,cm$, $h = 16\,cm$) bestand, das in einer runden Weißblechbüchse ($d = 17\,cm$) auf ca. $5\,cm$ hohen Korken ruhte. Die Weißblechbüchse war am Boden und an den Wandungen mit einer $15\,mm$ starken Filzschicht umgeben und am oberen Rand gegen das Glasgefäß durch Filz ab-

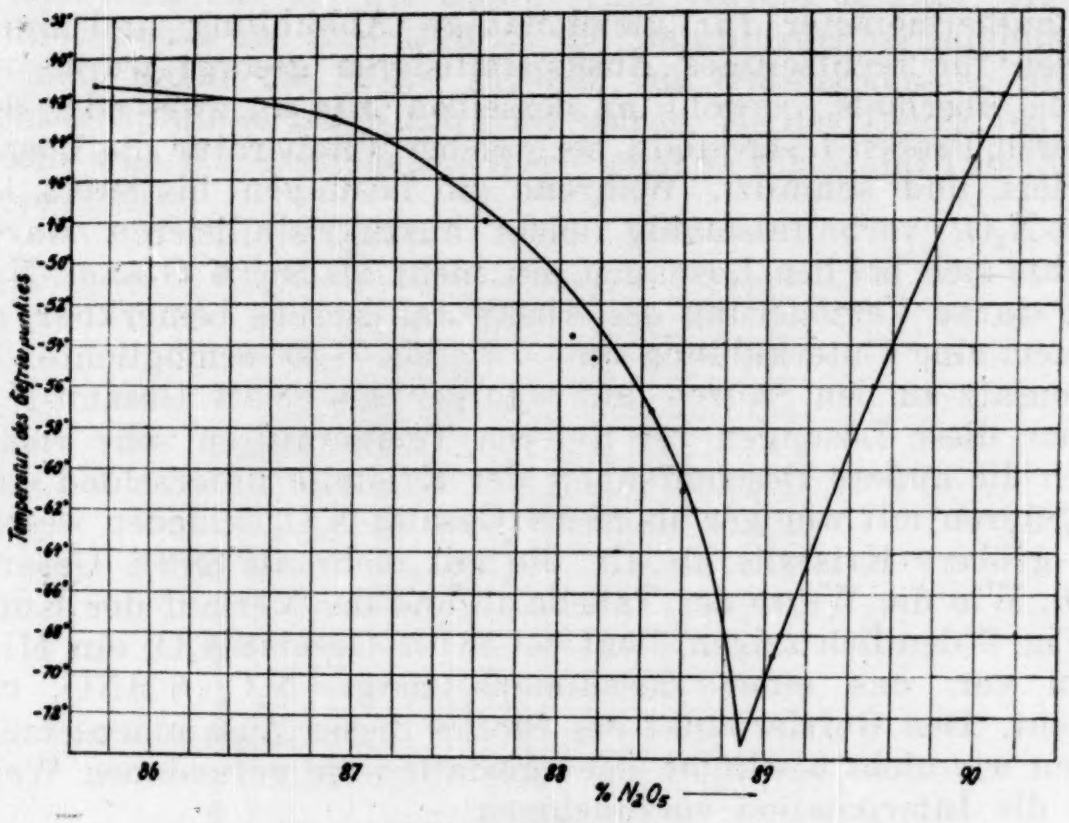


Fig. 6.

gedichtet. Das Glasgefäß enthielt bei allen Messungen $700\,cm^3$ Wasser. Zur Temperaturablesung wurde ein Beckmann-Thermometer benutzt. Die Durchmischung des Kalorimeterinhaltes wurde durch einen mit der Hand auf- und abwärts bewegten Rührer aus Glas bewerkstelligt. Die zur Untersuchung kommenden Säuren wurden in ampullenförmige Gefäße in Mengen von 30—40 g eingeschlossen, in schmelzendem Eis auf 0·0° abgekühlt und dann in das Kalorimetergefäß gebracht. Wie üblich gliederte sich die Bestimmung in Vor-, Haupt- und Nachversuch. Die spezifische Wärme wurde nach der bekannten Formel bestimmt. Die Temperaturerniedrigung betrug durchschnittlich 0·4—0·5°. Die Tabelle 14 enthält die gefundenen Werte, Fig. 7 die zugehörige graphische Darstellung.

Tabelle 14.

Spezifische Wärme c	% N_2O_5
0·409	85·71
0·390	86·71
0·387	86·89
0·382	87·77

Spezifische Wärme c	% N_2O_5
0·385	88·06
0·389	88·44
0·392	88·66
0·407	89·03
0·415	89·24
0·419	89·51
0·422	89·98

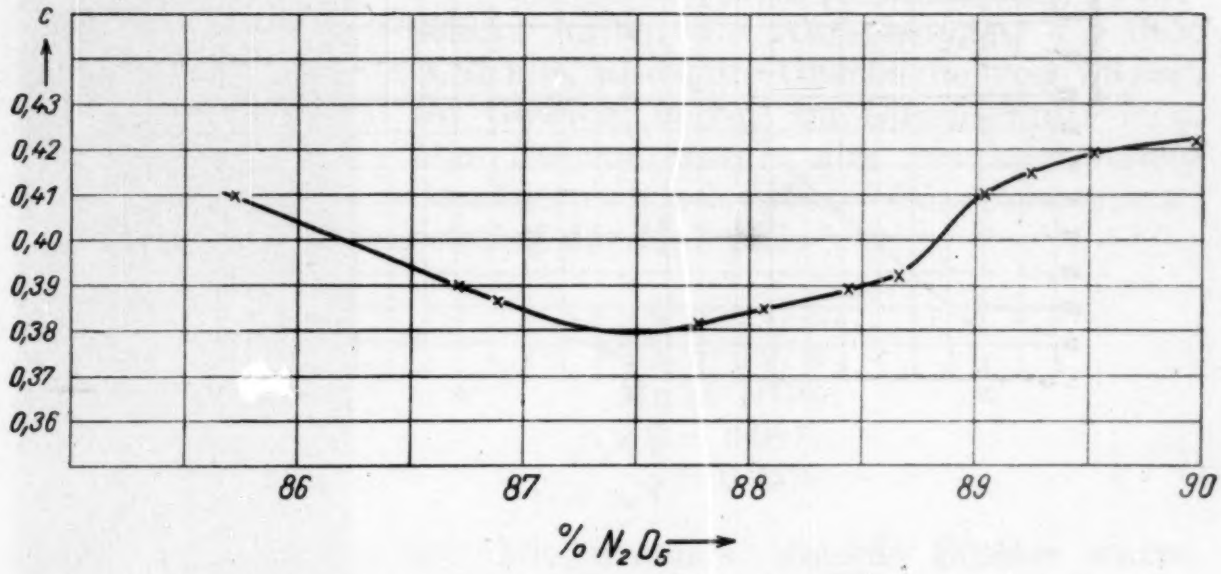


Fig. 7.

Spezifische Wärme.

8. Lösungswärme.

Als Kalorimeter diente das unter 7 beschriebene Gefäß. Die Säure wurde in Glaskügelchen von 22 *mm* Durchmesser mit einem kleinen, langen Trichterchen eingefüllt und mit ca. 2 *cm* langen Kapillaren beiderseits abgeschmolzen. Es kamen durchschnittlich 10 *g* zur Auflösung. Die Lösung des Kugelinhaltes wurde durch Zerstoßen der Kugel mit einem unten verbreiterten Glasstab bewirkt. Dieser Glasstab stand während der ganzen Bestimmung im Kalorimetergefäß und war natürlich im Wasserwert einbegriffen. Die Glaskugel muß nahezu vollständig gefüllt sein, damit bei ihrer Zertrümmerung durch die schnell aufsteigenden Luftblasen keine Säuretröpfchen aus dem Kalorimetergefäß hinausgeschleudert werden.

Die Berechnung und Ausführung geschah in der üblichen Weise. Wie die Werte der Tabelle 15 und der Fig. 8 zeigen, nimmt die Lösungswärme mit steigendem Gehalt an N_2O_5 linear zu.

Tabelle 15.

cal	% N_2O_5	% N_2O_4	cal	% N_2O_5	% N_2O_4
125·27	86·71	< 0·01	135·20	89·03	0·03
126·10	86·89	< 0·01	137·36	89·51	0·02
128·60	87·48	< 0·01	138·26	89·98	0·09
129·96	88·02	0·03	140·75	90·28	0·08
132·47	88·65	0·01			

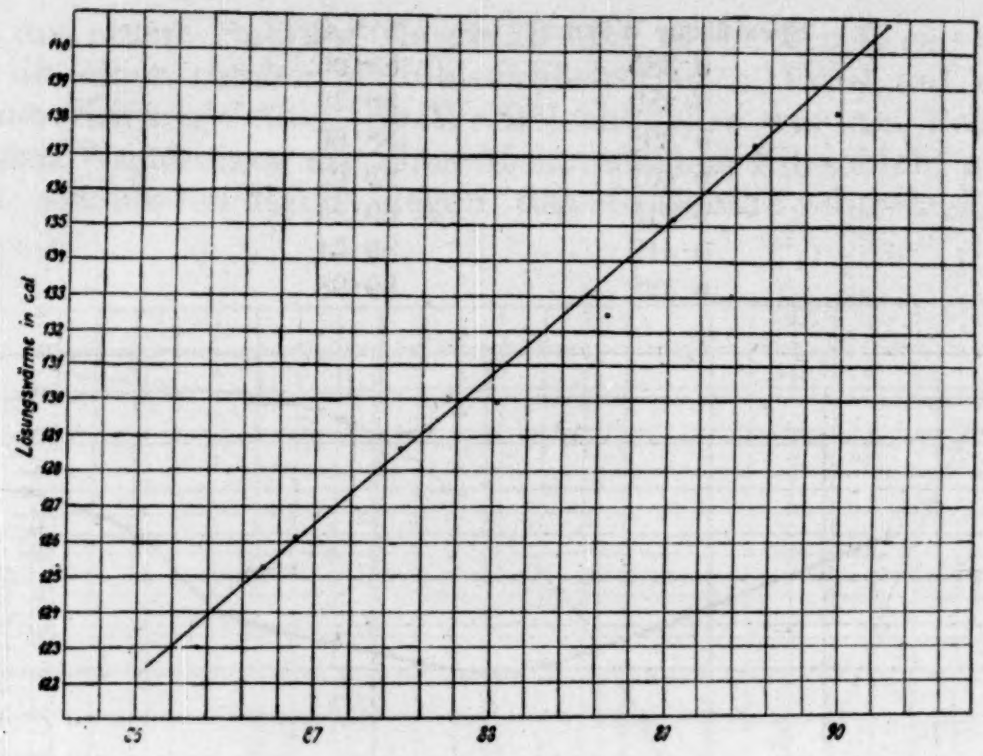


Fig. 8.

9. Korrosionsversuche.

Die Werkstofffrage ist für Herstellung und Verwendung solcher Lösungen von N_2O_5 in HNO_3 von sehr großer Wichtigkeit. Wir untersuchten, wie sich diese Säuren gegen Schmiedeeisen, Gußeisen ohne Gußhaut, Gußeisen mit Gußhaut und V2A-Stahl verhalten. Es wurden 10 cm^3 Säure zu jedem Probestück gegeben und in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefäßen sechs Tage bei Zimmertemperatur auf die Probestücke einwirken gelassen. Die Probestücke wurden vor Zugabe der Säure durch Abreiben mit Alkohol von Fett und sonstigen Verunreinigungen befreit, im Trockenschrank bei 110° mindestens eine Stunde getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Nach Ablauf von 6×24 Stunden wurden die Säuren von den Probestücken abgegossen, diese mit Wasser während einiger Minuten gründlich abgespült, durch einen Leinenlappen oberflächlich getrocknet, mit einem gut mit Alkohol befeuchteten Leinenlappen abgetupft, wieder mit einem Leinenlappen oberflächlich getrocknet, im Trockenschrank mindestens eine Stunde bei 110° gehalten, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Der Gewichtsverlust wurde in Beziehung zu dem ursprünglichen Gewicht und zu der ursprünglichen Oberfläche des Probestückes gebracht. Um ein Bild von der Veränderung der Säuren nach ihrer sechstägigen Einwirkung auf die Probestücke bekommen zu können, wurde ein Teil der Säure mit $n/10$ $KMnO_4$-Lösung titriert. Hiebei zeigte sich, daß der $KMnO_4$-Verbrauch außerordentlich stark zunimmt, u. zw. am wenigsten stark beim Schmiedeeisen, am stärksten bei den Gußeisenproben. Der große

$KMnO_4$-Verbrauch ist in erster Linie auf die weitgehende Umwandlung des N_2O_5 in N_2O_4 zurückzuführen, daneben natürlich auch auf die durch den Korrosionsprozeß entstandenen Metallverbindungen.

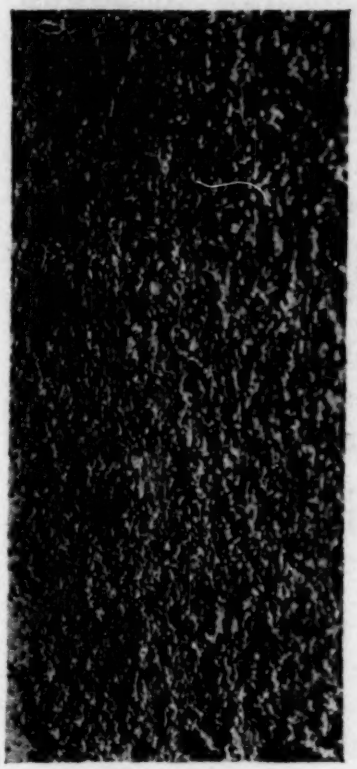


Fig. 9. Korrodiertes Schmiedeeisen. 3fache Vergrößerung.

a) Verhalten gegen Schmiedeeisen.

Die verwendeten prismatischen Probestücke hatten die Abmessungen $4 \times 10 \times 25\,mm$, also eine Oberfläche von $7{\cdot}8\,cm^2$, ihr Gewicht betrug im Durchschnitt $7{\cdot}7\,g$. Die Stücke waren aus blankgewalztem Bandeisen geschnitten. Die Zusammensetzung des Materials war:

$C = 0{\cdot}15\%$,
$SiO_2 = 0{\cdot}07\%$,
$Mn = 0{\cdot}06\%$,
$P = 0{\cdot}08\%$,
$S = 0{\cdot}05\%$.

Die ehemals blanken Stücke waren nach der sechstägigen Einwirkung der Säure völlig aufgerauht unter deutlich sichtbarer Volumenverminderung (s. Fig. 9).

Tabelle 16.

Korrosion von Schmiedeeisen.

% N_2O_5	Gesamt-Gewichtsverlust	% Verlust	Verlust je cm^2	je $1\,g$ Säure cm^3 $n/10$ $KMnO_4$
85·93	0·827	10·78	0·106	—
87·05	1·016	13·14	0·130	13·8
88·17	1·316	16·99	0·169	20·7
89·19	1·290	16·37	0·164	25·3
89·67	1·394	17·96	0·175	25·4

Ein Blick auf die Werte der Tabelle 16 zeigt, daß mit steigendem Gehalt an N_2O_5 die Korrosion zunimmt, ebenso auch die Anzahl der von $1\,g$ Säure verbrauchten cm^3 $n/10$ $KMnO_4$-Lösung.

Bei einer Einwirkung einer Säure mit 86·89% Gesamt-N_2O_5 während 36 Tagen konnte ein Gewichtsverlust von 24·94% festgestellt werden, was deutlich zeigt, daß die Korrosion bei dem Schmiedeeisen außerordentlich stark ist.

b) Verhalten gegen Gußeisen ohne Gußhaut.

Es gelangten zylindrische Probestücke ($h = 25\,mm$, Durchmesser $= 10\,mm$, Fläche $= 9{\cdot}4\,cm^2$), die aus gußeisernen Stäben

durch Abdrehen und Abschneiden hergestellt waren, zur Verwendung. Ihr Gewicht betrug im Durchschnitt 14 *g*. Die Zusammensetzung war:

C = 3·60%,
Mn = 0·49%,
Si = 0·12%,
S = 0·12%,
P = 0·61%.

Auch bei dem Gußeisen ohne Gußhaut war die Korrosion verhältnismäßig stark. Die Probestücke zeigten nach dem Herausnehmen aus der Säure eine glatte, hie und da rissige Schicht, die zum großen Teil aus abgeschiedenem Kohlenstoff (Graphit) bestand und durchschnittlich 0·2 *g* wog. Diese Schicht konnte durch Abreiben mit einem Leinenlappen oder durch Abschaben mit dem Messer sehr leicht entfernt werden, worauf dann das blanke Gußeisen erschien (s. hierzu Fig. 10—12).

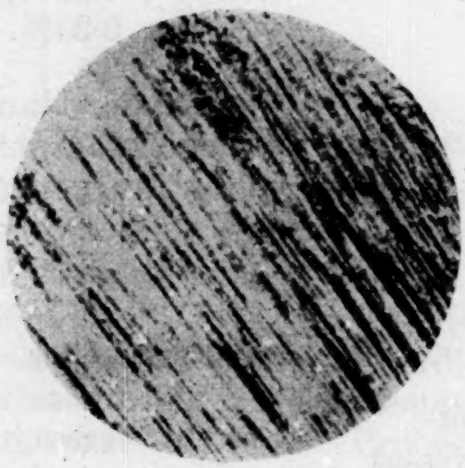


Fig. 10.
Gußeisen ohne Gußhaut vor der Korrosion. 4·5fach vergrößert.

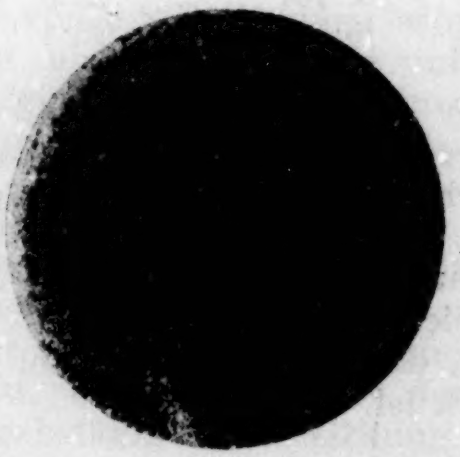


Fig. 11.
Gußeisen ohne Gußhaut, korrodiert. Die Schicht ist noch vorhanden. 4·5fache Vergrößerung.



Fig. 12.
Gußeisen ohne Gußhaut, korrodiert. Die Schicht ist entfernt. 4·5fache Vergrößerung.

In der folgenden Tabelle 17 ist bei der Angabe des Gewichtsverlustes in *g*, Prozenten oder je cm^2 unter a) das korrodierte Stück mit der hauptsächlich aus Graphit bestehenden Schicht gewogen, während unter b) das Gewicht des blank geriebenen Probestückes angegeben ist. Wo nur ein Wert vorhanden ist, bezieht sich dieser auf blank geriebene Stücke.

Tabelle 17.

Korrosion von Gußeisen ohne Gußhaut.

% N_2O_5	Gesamtverlust in *g*	% Verlust	Verlust je cm^2 in *g*	je 1 *g* Säure cm^3 *n*/10 $KMnO_4$
85·93	1·209	8·24	0·128	—
87·05	1·466	10·16	0·156	30·5
87·64	1·494	10·38	0·159	43·5
87·77	1·488	10·67	0·158	—
88·17	a) 1·553	a) 10·94	a) 0·165	—
	b) 1·811	b) 12·76	b) 0·183	—
88·22	a) 1·477	a) 10·62	a) 0·157	43·8
	b) 1·724	b) 12·40	b) 0·183	
89·19	1·625	11·12	0·172	47·4
89·67	a) 1·644	a) 11·27	a) 0·174	42·39
	b) 1·898	b) 13·01	b) 0·201	
89·98	1·589	10·43	0·165	47·1

Die Korrosionsversuche an Gußeisen ohne Gußhaut zeigen, daß ähnlich wie beim Schmiedeeisen die Korrosion mit steigendem N_2O_5-Gehalt der Säuren zunimmt, ebenso der Verbrauch von *n*/10 $KMnO_4$ für 1 *g* Säure. Der $KMnO_4$-Verbrauch ist gegenüber Schmiedeeisen ungefähr doppelt so groß. Die Säure ist nach stattgefundener Korrosion tief dunkelbraun gefärbt. Es verdient erwähnt zu werden, daß unmittelbar nach Zugabe der Säure zu den Probestücken aus Gußeisen ohne Gußhaut eine Braunfärbung der Lösung eintritt und bereits nach 5 Minuten eine beträchtliche Temperatursteigerung einsetzt, während bei den Korrosionsversuchen an den anderen Materialproben die Braunfärbung nicht so schnell und die Temperaturerhöhung wesentlich später und bei weitem nicht in dem Maße wie bei dem Gußeisen ohne Gußhaut stattfindet.

c) Verhalten gegen Gußeisen mit Gußhaut.

Da sich bei vielen Korrosionserscheinungen des Gußeisens gezeigt hat, daß der Gußhaut hiebei eine besondere Rolle zufällt, wurden auch Korrosionsversuche an Gußeisenstücken gemacht, die ihre Gußhaut noch besaßen. Die Zusammensetzung der verwendeten Probestücke war die gleiche wie die beim Gußeisen ohne Gußhaut. Die Probestücke waren zylindrisch, die Abmessungen waren im Durchschnitt $h = 39\ mm$ und $d = 12{\cdot}5\ mm$; die Fläche betrug 18 cm^2, das Gewicht ungefähr 30 *g*. An der einen ebenen Fläche des Gußeisenzylinders war die Gußhaut nicht

vorhanden. Das Probestück wurde in die Säure bis kurz unterhalb der verletzten Gußhaut getaucht. Durch die sechstägige Einwirkung der Säuren bildete sich ebenfalls eine hauptsächlich aus Graphit bestehende, leicht zu entfernende Schicht, deren Größe teilweise aus Tabelle 18 ersichtlich ist. Die Werte der Tabelle 18 zeigen, daß die Korrosion des Gußeisens mit Gußhaut von der Konzentration an N_2O_5 nahezu unabhängig ist und daß dieses Material bei weitem nicht so stark angegriffen wird wie Gußeisen ohne Gußhaut und Schmiedeeisen. Die Gußhaut hat also im vorliegenden Falle korrosionshemmende Eigenschaften. Wie Fig. 13 zeigt, macht sich die Korrosion im Aussehen der Oberfläche dadurch kenntlich, daß die rauhe Oberfläche der Gußhaut durch den Eingriff der Säure eingeebnet wird.



Fig. 13.
Gußeisen mit Gußhaut. Rechts: Unversehrtes Probestück. Links: Korrodiertes mit der entstandenen Schicht. 2·8 fache Vergrößerung.

Der Verbrauch an $n/10$ $KMnO_4$ ist größenordnungsmäßig derselbe wie beim Gußeisen ohne Gußhaut.

Tabelle 18.

Korrosion von Gußeisen mit Gußhaut.

% N_2O_5	Gesamt-Gewichtsverlust in g	% Verlust	Verlust je cm^2	je 1 g Säure cm^3 $n/10$ $KMnO_4$
85·93	1·447	5·05	0·107	—
87·05	1·581	5·05	0·098	39·4
87·48	1·535	4·95	0·086	43·5
87·77	1·591	5·35	0·118	—
88·17	a) 1·628	a) 5·27	a) 0·085	—
	b) 1·907	b) 6·32	b) 0·101	
88·22	a) 1·581	a) 5·12	a) 0·088	46·7
	b) 1·832	b) 5·94	b) 0·102	
88·44	1·665	5·39	0·093	36·8
88·66	1·736	5·89	0·129	—
88·81	1·668	5·40	0·093	46·7
89·19	1·758	6·04	0·098	48·1
89·67	a) 1·700	a) 5·57	0·095	39·0
	b) 1·800	b) 6·49	0·110	
89·98	1·698	5·69	0·095	47·6
90·10	1·716	5·77	0·096	54·1

d) Verhalten gegen V2A-Stahl.

Die Probestücke aus Kruppschem V2A-Stahl wurden von einem Werkstück (Rundstab von 15 *mm* Durchmesser) mit naturhartem Stahl abgeschnitten und an einer Schmirgelscheibe blank geschmirgelt. Leider hatten die Probestücke verschiedene Größe, trotzdem zeigen die Werte der Tabelle 19 recht gut, wie mit zunehmendem Gehalt an N_2O_5 die Korrosion des V2A-Stahles sich steigert.

Tabelle 19.

Korrosion von V2A-Stahl.

% N_2O_5	Gesamt-Gewichtsverlust in *g*	% Verlust	Verlust je cm^2	je 1 *g* Säure cm^3 *n*/10 $KMnO_4$
85·93	0·147	0·62	0·013	—
87·05	0·371	3·49	0·044	13·7
87·64	0·380	3·76	0·048	13·7
88·17	0·972	4·15	0·082	—
88·22	0·713	5·05	0·095	—
88·66	0·830	5·75	0·057	—
89·19	0·846	6·43	0·101	33·2
89·98	1·090	9·84	0·174	28·3

Die Oberfläche der korrodierten Stücke unterschied sich von der der nichtkorrodierten. Sie war völlig schwarz, wohl infolge der gebildeten Metalloxyde, und stark aufgerauht. (S. hiezu Fig. 14 und 15.)



Fig. 14.
V2A-Stahl, nicht korrodiert.

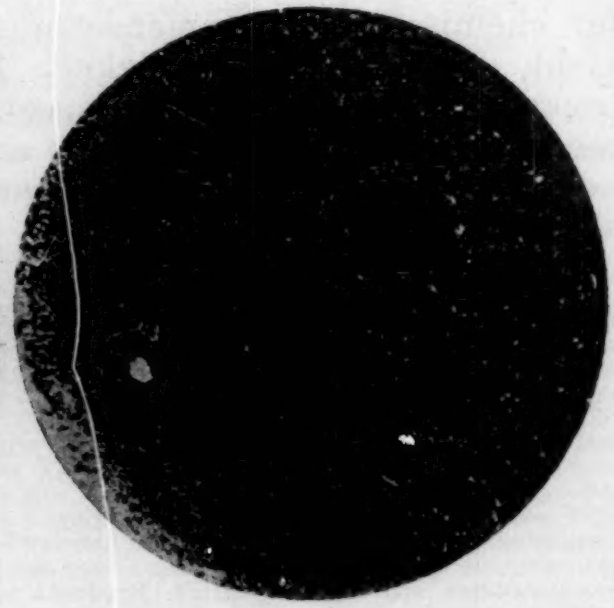


Fig. 15.
V2A-Stahl, korrodiert.

Aus der korrodierten Oberfläche konnte man durch Reiben einige der schwarzen Körnchen lostrennen. Die bei der Korrosion hinterbleibende Säure verbraucht mit steigendem N_2O_5-Gehalt größere Mengen an *n*/10 $KMnO_4$. Die Lösung ist von in Lösung gegangenem Nickel dunkelgrün gefärbt.

Die Werte der Tabellen 16 bis 19 sind nicht völlig einwandfrei, da öfters die Glasstöpsel durch den höheren Innendruck abgehoben wurden und Luftfeuchtigkeit zum Inhalt zutreten konnte.

Die vorstehenden Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen zeigen, daß die untersuchten Werkstoffe kaum für die Herstellung und Aufbewahrung in Frage kommen, da sie einen Zerfall der Säure in Nitrose stark begünstigen und dabei selbst starke Korrosion erleiden. Von den untersuchten Stoffen käme am ehesten noch das Gußeisen mit Gußhaut in Betracht. Es ist naturgemäß unmöglich, aus dem kleinen und eng begrenzten Maßstab unserer Laboratoriumsversuche auf das Verhalten des Materials im großen gültige Schlüsse zu ziehen. So liegt es z. B. durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß in den Poren des Gußeisens Oxydation stattfindet und so unter Bildung von CO, CO_2 und Kohlenwasserstoffen ein Sprengen des Gefäßes erfolgen kann, wie man es beim Schwefelsäureoleum Gußeisen gegenüber feststellt.

D. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich durch Auflösen von kristallisiertem N_2O_5 in 100%iger Salpetersäure höchstkonzentrierte Säuren herstellen lassen, die kaum durch N_2O_4 verunreinigt sind. Die Löslichkeit hat bei 90% Gesamt-N_2O_5 — nahezu entsprechend einem Verhältnis von $N_2O_5 . 4\,HNO_3$ (89·96% Gesamt-N_2O_5) — ihre Grenze erreicht. Von diesen Säuren wurden neben der chemischen Zusammensetzung bestimmt: spezifisches Gewicht, elektrische Leitfähigkeit, Dampfdruck, Siedepunkt, Gefrierpunkt, Lösungswärme, spezifische Wärme und Verhalten gegen Schmiedeeisen, Gußeisen und V2A-Stahl.

Das spezifische Gewicht von N_2O_5 wurde bei 0° mit 2·05 festgestellt.

Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Wien:
17., 24., 31. Oktober, 7., 14., 21., 28. November,
5., 12. Dezember 1929

Soeben erschien:

Vom Erz zum metallischen Werkstoff

Leitlinien und Rüstzeug der metallurgischen und metallkundlichen Wissensgebiete

(Der metallische Werkstoff, Bd. I)

Von

DR. W. GUERTLER UND W. LEITGEBEL

a. o. Professor a. d. Technischen Hochschule Berlin — Assistent am Metallhüttenmännischen Institut Berlin

XXIV und 426 Seiten. Mit 176 Abbildungen und 30 Tabellen
Preis brosch. M. 30.—, geb. M. 32.—

Die Fülle von Aufbereitungs-, Verhüttungs- und Verarbeitungsmethoden des metallischen Werkstoffs wird dadurch zu einer übersichtlichen Darstellung vereinigt, daß stets die Grundprinzipien der Verfahren herausgearbeitet werden. Dadurch können auch wertvolle Hinweise auf kaum begangene oder mögliche Wege gegeben werden. Grundlage für die Lehre von den Verwandlungen eines Werkstoffes muß natürlich eine ausführliche Eigenschaftslehre bilden. die nach der chemischen und physikalischen Seite hin gegeben ist. Um den mehr praktischen Zielen des ersten Teiles eine theoretische Grundlage zu geben, wird im zweiten Teil versucht, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Chemie, besonders Gleichgewichts- und Phasenlehre, in ihrer speziellen Beziehung zur Aufgabe des vorliegenden Buches darzustellen. 30 Tabellen ausgewählter physikalisch-chemischer Daten stellen ein Rüstzeug dar, das ermöglicht, die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen unmittelbar in die Praxis zu übertragen.

Aus dem Inhalt:

Zur Einführung. — Inhaltsverzeichnis. **Erster Teil:** I. Die Metalle. II. Das Erz. III. Der metallische Werkstoff. IV. Der Weg vom Erz zum metallischen Werkstoff. V. Aufbereiten und Hilfsverfahren. VI. Das Erzeugen des Metalles. Erster Abschnitt: Die fünf Hauptgruppen hüttenmännischer Arbeiten; zweiter Abschnitt: Chemische Grundlinien der hüttenmännischen Metallerzeugung; dritter Abschnitt: Die praktischen Hilfsmittel. VII. Das Raffinieren. VIII. Das Legieren. IX. Auflegieren und Anlegieren. X. Das Scheiden (Zerlegen) von Legierungen. XI. Formgebung im Schmelzfluß. Das Gießen. XII. Das Verformen. XIII. Das Veredeln. XIV. Zustandslehre der metallischen Werkstoffe. XV. Chemische Eigenschaftslehre. XVI. Physikalische Eigenschaftslehre. — **Zweiter Teil:** Erster Abschnitt: Energie u. Materie. Zweiter Abschnitt: Allgemeine Gesetze der Statik. Dritter Abschnitt: Gesetze des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Lage der verschiedenen Gleichgewichte. Vierter Abschnitt: Gleichgewichte der verschiedenen Stoffe im besonderen. Fünfter Abschnitt: Kinetik. Sechster Abschnitt: Ausgewählte physikalisch-chemische Daten als Rüstzeug auf dem Wege vom Erz zum metallischen Werkstoff; Erze und wichtige in Erzen vorkommende Mineralien; Reine Metalle; Spezifische Wärme der Metalle und Nichtmetalle; Legierungen. Literaturzusammenstellung. Stichwortverzeichnis.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Soeben erschienen:

Zeemaneffekt

Von

E. BACK

o. Professor an der landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim

Ergebnisse und Anwendungen der Spektroskopie

Von

G. JOOS

o. Professor an der Universität Jena

Ramaneffekt

Von

G. JOOS

o. Professor an der Universität Jena

X und 436 Seiten. Mit 89 Abbildungen und Tabellen
Preis broschiert Mk. 41·—, gebunden Mk. 42·80
(Handbuch der Experimentalphysik, Band XXII)

Aus dem Inhalt:

Zeemaneffekt. Von *Ernst Back.*

Erstes Kapitel: Grundlagen. — Zweites Kapitel: Die experimentellen Untersuchungsmethoden. — Drittes Kapitel: Zeemaneffekt und Termordnung. — Viertes Kapitel: Der magnetooptische Verwandlungseffekt. — Fünftes Kapitel: Zeemaneffekt der Bandenlinien. — Sechstes Kapitel: Magnetische Beeinflussung der Absorptionslinien von Kristallen.

Ergebnisse und Anwendungen der Spektroskopie. Von *Georg Joos.*

Erstes Kapitel: Die Analyse der Spektren. — Zweites Kapitel: Linienspektren und periodisches System der Elemente. — Drittes Kapitel: Die Linienspektren der chemischen Elemente in ihren verschiedenen Ionisierungszuständen. — Viertes Kapitel: Ergebnisse der Bandenspektrenforschung. — Fünftes Kapitel: Intensitätsgesetze in Linien- und Bandenspektren. — Sechstes Kapitel: Beziehungen der Spektroskopie zu anderen Gebieten der Physik. — Siebentes Kapitel: Anwendung der Spektroskopie in der Chemie. — Achtes Kapitel: Neuere Anwendungen der Spektroskopie in der Astrophysik.

Ramaneffekt. Von *Georg Joos.*

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig